



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

***UTILIZAÇÃO DE SÍLICA EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO
E ESTERIFICAÇÃO***

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE
FEDERAL DE SANTA CATARINA COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE "MESTRE EM QUÍMICA".

SANDRA PATRICIA ZANOTTO

Florianópolis

1998

**UTILIZAÇÃO DE SÍLICA
EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO**

Sandra Patricia Zanotto

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Química, especialidade Química Orgânica, e aprovada em sua forma final pela Orientadora e demais membros da Banca Examinadora.

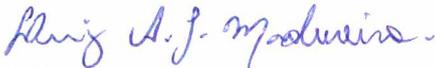

Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Nascimento

Orientadora


Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Luiz Augusto S. Madureira

UFSC


Prof. Dr. Edésio Luiz Simionato

FURB

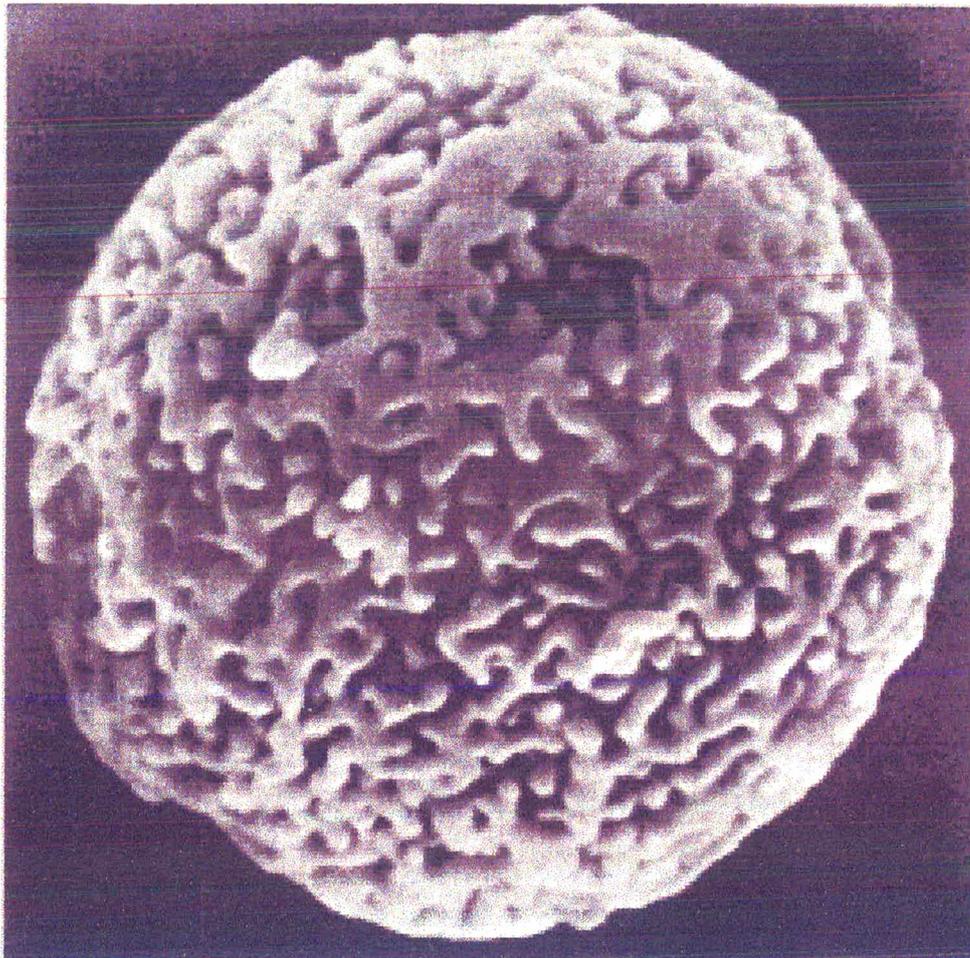

Prof.^a Dr.^a Silvia Denofre de Campos

UFSC

Florianópolis, 04 de fevereiro de 1998

*“Não é o desafio que nos deparamos que determina quem somos e o que estamos
nos tornando, mas a maneira com que respondemos ao desafio.
Somos combatentes, idealistas, mas plenamente conscientes.
Porque o ter consciência não nos obriga a ter teoria sobre as coisas: só nos
obriga a sermos conscientes.
Problemas para vencer, liberdade para provar.
E, enquanto acreditarmos no nosso sonho, nada é por acaso.”*

(Henfil)



Macroporos de uma Partícula de Sílica Esférica.
[K.K. Unger, Porous silica, Elsevier, 1979]

*A meu querido esposo Luiz, por toda sua ajuda, dedicação e amor,
que me fizeram superar as horas difíceis.*

A minha mãe Izair, que sempre me apoiou com carinho.

AGRADECIMENTOS

- ◆ Agradeço a Deus, por estar sempre presente em minha vida.
- ◆ A professora Maria da Graça Nascimento em especial, pela oportunidade e orientação além de sua dedicação e valiosa amizade.
- ◆ Ao professor Marcos Caroli Rezende pelo apoio, incentivo a pesquisa e contribuição valiosa neste trabalho.
- ◆ A profa. Silvia Denofre de Campos (DQ-UFSC) pela gentileza em doar-nos amostras de sílicas e as análises das áreas superficiais, bem como sua contribuição na discussão dos resultados
- ◆ Ao prof. Edésio Luiz Simionatto (DQ-FURB) e Marco Antonio (IQ-UNESP) pelas amostras das sílicas cedidas.
- ◆ Ao prof. Valdir Soldi pelo auxílio nas análises de MEV.
- ◆ Ao prof. Luiz Augusto Madureira pela colaboração nos estudos realizados no cromatógrafo a gás.
- ◆ A profa. Marilene Moraes pela amizade e gentileza de ajudar-nos nas correções da tese.
- ◆ A Marivania Scremin, pela grande amizade e contribuição neste trabalho.
- ◆ Aos amigos do laboratório 301 pelo companheirismo e apoio em todas as horas; especialmente a Taís pela contribuição na realização da parte experimental e ao Paulo pelo apoio e incentivo na execução da tese.
- ◆ Aos amigos da pós-graduação e graduação pela ajuda e companheirismo.
- ◆ Aos secretários da pós-graduação, Graça e Jadir.
- ◆ Aos funcionários do Departamento de Química da UFSC, Central de Análises e Biblioteca Setorial, pelos serviços prestados.
- ◆ Aos demais professores que colaboraram para minha formação acadêmica.
- ◆ Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Estrutura da Sílica.....	01
1.2 Propriedades da Sílica.....	03
1.3 Sílica Gel.....	04
1.4 Aplicações da Sílica Gel.....	05
1.5 Química Preparativa Usando Reagentes Suportados.....	06
1.5.1 Diferentes Suportes Utilizados para Diferentes Reações Orgânicas.....	06
1.5.2 Sílica Gel como Suporte em Reações Orgânicas.....	08
1.6 Agentes Oxidantes Comuns.....	13
OBJETIVOS.....	15

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
2.1 Sílicas.....	16
2.2 Reagentes e Solventes.....	16
2.3 Técnicas de Caracterização.....	17
2.3.1 Técnicas de Caracterização para o Produto das Reações.....	17
2.3.2 Técnicas de Caracterização da Sílica.....	18
2.3.3 Monitoramento das Reações de Oxidação do Álcool sec-Fenetílico para os Estudos de Otimização das Condições de Reação.....	18

2.4 Metodologia Empregada para as Reações de Oxidação.....	19
2.4.1 Preparação do Catalisador (Suporte com a Mistura Oxidante).....	19
2.4.2 Método Geral Utilizado nas Reações de Oxidação.....	20
2.5 Metodologia Empregada para as Reações de Esterificação.....	22
2.5.1 Preparação do Catalisador.....	22
2.5.2 Método Geral Utilizado nas Reações de Esterificação.....	22
2.6 Análise Quantitativa para Reação de Oxidação do Álcool sec-Fenetílico	23
2.6.1 Padronização Interna.....	24
2.6.2 Preparo das Soluções para Serem Injetadas no Cromatógrafo Gasoso, no Estudo da Otimização das Condições de Reação.....	26

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
3.1 Agente Oxidante Suportado em Sílica: Otimização das Condiçãoe de Reação.....	27
3.1.1 Caracterização da Mistura Oxidante (Catalisador).....	30
3.1.2 Testes Controle para a Oxidação do Álcool sec-Fenetílico com Sílica..	31
3.1.3 Tempo e Estocagem dos Catalisadores.....	32
3.2 Estudo Comparativo com Sílicas de Várias Granulometrias e Fontes.....	34
3.3 Reações de Oxidação de Álcoois Primários e Secundários.....	36
3.3.1 Reações de Oxidação de Álcoois Primários e Secundários - Método C	38
3.4 Reações de Esterificação com Ácido Carboxílico Suportado em Sílica....	49
CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

γ \Rightarrow banda estiramento (IV)

δ \Rightarrow deslocamento químico em ppm (partes por milhão)

$\lambda_{\text{máx}}$ \Rightarrow comprimento de onda para absorção máxima no ultravioleta

s \Rightarrow singlete

d \Rightarrow dublete

t \Rightarrow triplete

sext. \Rightarrow sexteto

m \Rightarrow multiplete

UV \Rightarrow Espectroscopia de Ultravioleta

IV \Rightarrow Espectroscopia de Infravermelho

RMN ^1H \Rightarrow Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica

CG \Rightarrow Cromatografia Gasosa

p.f. \Rightarrow ponto de fusão

rend. \Rightarrow rendimento

c.c.d. \Rightarrow cromatografia em camada delgada

CDCl_3 \Rightarrow clorofórmio deuterado

TMS \Rightarrow tetrametilsilano

t.a. \Rightarrow temperatura ambiente

NBS \Rightarrow N - bromosuccinamida

SiO_2 \Rightarrow dióxido de silício

CBZ \Rightarrow carbobenziloxi

PS \Rightarrow Polímero (EDAC) com suporte

EDAC \Rightarrow etil (dimetilaminopropil) carbodiimida

P \Rightarrow padrão interno (álcool fenético)

r \Rightarrow reagente (álcool sec - fenético)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura tetraédrica dos silicatos, SiO_4	02
Figura 2- Formas impuras de sílica: ametista (na esquerda, a cor violeta é devido a impurezas de Fe^{+3}), onix (centro), e agata (direita).....	03
Figura 3- Superfície da sílica gel.....	04
Figura 4- Curva de Calibração, relacionando a razão das áreas (área da substância a ser quantificada, álcool sec-fenetílico/área do padrão interno, álcool fenetílico) com a concentração das soluções.....	25
Figura 5- Cromatograma utilizando-se 1,0g de catalisador, CrO_3 /sílica.....	29
Figura 6- Espectro Elemental do CrO_3 presente na sílica, obtido através do MEV.....	30
Figura 7- Espectro de RMN ^1H da acetofenona obtida com catalisador estocado por 7 meses, em CDCl_3	33
Figura 8- Espectro de infravermelho obtido para a Mentona, em filme.....	40
Figura 9- Espectro de RMN ^1H obtido para o produto da reação de oxidação do álcool benzílico após 2 horas de reação, em CDCl_3	42
Figura 10- Espectro na região do IV obtido do ácido benzóico, após 5 horas de reação, em pastilha de KBr.....	43

Figura 11- Espectro de RMN ^1H obtido para o 2-metil butanóico, em CDCl_3	44
Figura 12- Espectro de RMN ^1H obtido para os produtos da reação de oxidação do álcool cinâmico, em CDCl_3	46
<hr/>	
Figura 13- Espectro de RMN ^1H obtido para os produtos da reação de oxidação do 1-octanol, em acetona- d_6	48
Figura 14- Espectro de infravermelho do propionato de 1-undecila em filme, cela de NaCl	56
Figura 15- Espectro de RMN ^1H (200mhz) do acetato de 2-feniletila, em CDCl_3	57
Figura 16- Espectro de RMN ^1H (200mhz) do butirato de terc-butila, em CDCl_3	58
Figura 17- Espectro de RMN ^1H (200mhz) do tricloroacetato de 2-pentila, em CDCl_3	63
Figura 18- Espectro de infravermelho do 2-bromo hexanoato de pentila em filme, cela de NaCl	66
Figura 19- Espectro de RMN ^1H (200mhz) do tricloroacetato de pentila, em CDCl_3	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Agentes oxidantes comuns.....	14
<hr/>	
Tabela 2- Análise da dependência da quantidade do agente oxidante (CrO ₃) na oxidação do álcool sec-fenetílico.....	28
Tabela 3- Influência da quantidade do catalisador na oxidação do álcool sec-fenetílico.....	29
Tabela 4- Oxidação do álcool sec-fenetílico em diferentes condições.....	31
Tabela 5- Influência de sílicas de diferentes fontes e granulometria na oxidação do álcool sec-fenetílico.....	35
Tabela 6- Dados analíticos e espectroscópicos para os álcoois secundários oxidados, utilizando o catalisador preparado pelo Método C	39
Tabela 7- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido acético suportado em sílica em CHCl ₃ como solvente, a 25°C.....	52
Tabela 8- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido propanóico suportado em sílica em CHCl ₃ como solvente, a 25°C.....	53
Tabela 9- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de dois álcoois com o ácido butanóico suportado em sílica em CHCl ₃ como solvente, a 25°C.....	54

Tabela 10- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido cloroacético suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C	59
Tabela 11- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido bromoacético suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C	60
Tabela 12- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido tricloroacético suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C	62
Tabela 13- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido trifluoroacético suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C	64
Tabela 14- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido 2-bromo-hexanóico suportado em sílica em CHCl_3 como solvete, a 25°C	65
Tabela 15- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido 2-bromopentanóico suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C	67

RESUMO

O uso de reagentes suportados em sólidos inorgânicos é uma área de investigação permanente e atual em síntese orgânica, que utiliza métodos alternativos para as reações clássicas sob condições brandas.

Como contribuição a estes estudos, neste trabalho foi preparada e caracterizada uma série de compostos carbonílicos a partir da oxidação de álcoois primários, secundários e insaturados, utilizando CrO_3 como agente oxidante suportado em sílica. Através desta metodologia, uma série de cetonas foi obtida a partir da oxidação de álcoois secundários.

Foi investigada também a esterificação de ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia curta e α -haloácidos previamente adsorvidos em sílica com álcoois primários, secundários e terciários. Verificou-se que este é um método bastante eficiente e rápido, pois utiliza um agente acilante brando, e o produto pode ser facilmente isolado do meio reacional. Esta é uma alternativa simples para a esterificação clássica de Schotten-Baumann

Obteve-se cetonas com 50 a 100% de rendimento, e os ésteres com 60 a 100% de rendimento, dependendo da estrutura do reagente oxidado ou esterificado.

Foram avaliadas diferentes metodologias para o preparo do catalisador (CrO_3 /sílica) e das condições de reação, bem como o emprego destes em estudos com sílicas de diversas procedências e granulometrias. Não foi observado uma relação direta da área superficial com os rendimentos obtidos para a oxidação do álcool sec-fenetílico.

Constatou-se, que o catalisador (CrO_3 /sílica) pode ser estocado por um período de 7 meses sem alterar suas propriedades oxidantes. Sob estas condições, o álcool sec-fenetílico formou a correspondente cetona com 100% de rendimento.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que é fundamental a presença tanto do agente oxidante suportado na sílica para as reações de oxidação, bem como o da sílica acidificada para as de esterificação, afim de que os produtos sejam obtidos com bons rendimentos.

ABSTRACT

The use of supported reagents in inorganic solids is a current and permanent research area in organic synthesis, which uses an alternative methodology to classical reactions under mild conditions.

As a contribution to these studies, in this work a series of carbonyl compounds was prepared and characterized by the oxidation of primary, secondary and unsaturated alcohols by using CrO_3 , as oxidizing supported on silica. Through this methodology, a series of ketones was obtained by the oxidation of secondary alcohols.

The esterification of aliphatic short chain and α -halocarboxylic acids previously adsorbed on silica with aliphatic primary, secondary and tertiary alcohols was also investigated. The results showed that this is a very efficient and quick method as it uses a mild acylating agent. In addition, the product can be easily isolated from the reaction media. This is a simple alternative to the classical Schotten - Baumann esterification.

The ketones were obtained in 50 to 100% yield, and the esters in 60 to 100% yield, depending on the reagent structure which was oxidized or esterified.

Different methodologies were assessed for the support preparations and reaction conditions, as well as the use of these in studies with silicas from various procedures and particle size. No direct relationship was observed between the superficial area and the obtained yields for the sec-phenethyl alcohol oxidation.

The catalyst, CrO_3 /silica can be stored for seven months without losing its properties. The corresponding ketone was obtained in 100% yield, by oxidation of sec-phenethyl alcohol.

The results obtained in this work, showed that the presence of the oxidizing agent supported on silica is fundamental to the oxidation reactions, as the acidified silica is fundamental to the esterifications, in order to obtain the products in high yields.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 Estrutura da Sílica

A sílica é um composto binário de silício e oxigênio, com fórmula química SiO_2 e de nome dióxido de silício. A quantidade de sílica na crosta terrestre supera os 60% em massa.¹ De cada 100 átomos na crosta terrestre mais de 60 são de oxigênio, e acima de 20 de silício.²

Em quase seus três quartos a crosta rochosa da Terra é constituída de minerais formados em torno de uma estrutura tridimensional de tetraedros SiO_4 ligados entre si. Estes minerais pertencem à classe dos *tectosilicatos* na qual todos os íons oxigênio em cada tetraedro SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos. Disto resulta uma estrutura fortemente unida, estável, em que a relação Si:O é 1:2. Nesta classe encontra-se o “Grupo da Sílica”.²

A unidade fundamental sobre a qual se baseia a estrutura de todos os silicatos consiste em 4 íons de oxigênio nos vértices de um tetraedro regular rodeando o íon de silício tetravalente, (e coordenados pôr este) (*Figura 1*). Efetivamente ela envolve ligações Si – O de caráter iônico. Esta ligação “forte” que une os íons de oxigênio e silício é literalmente o cimento que mantém unida a crosta da terra.³

A participação de um oxigênio entre dois tetraedros adjacentes quaisquer pode, se todos os oxigênios são compartilhados assim, originar estruturas com grau de coesão muito elevado, como o da estrutura do quartzo. Esta ligação de tetraedros com a participação dos oxigênios é chamada de polimerização. Usando este termo da química orgânica, a capacidade de polimerização é a origem da grande variedade das estruturas dos silicatos e sílicas. Neste caso várias estruturas tetraédricas podem se ligar na mesma cadeia cristalina formando uma infinita rede tridimensional.²

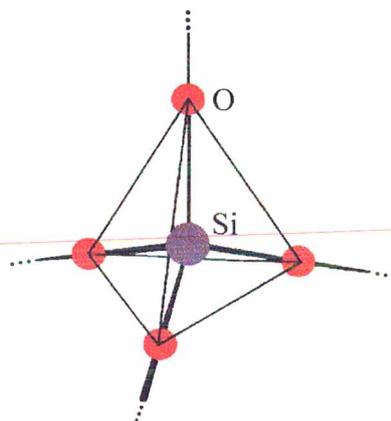


Figura 1- Estrutura tetraédrica dos silicatos, SiO_4 .

As estruturas variadas encontradas nos silicatos são originárias das ligações dos tetraedros. Porém, nem todos os lados dos tetraedros estão ligados. Quando algum átomo de oxigênio não está ligado origina uma valência -1, que será preenchida pelos cátions de outras estruturas. As várias maneiras que o tetraedro (SiO_4) pode se ligar a outras estruturas, é a base na classificação dos silicatos.¹

Existem vários tipos de sílica quimicamente iguais, porém com diferenças físicas entre si. Elas se dividem em dois grupos: as encontradas na natureza, onde o dióxido de silício ocorre em três diferentes formas cristalinas, quartzo, cristobalita e tridimita, sendo que o que difere de uma forma fundamental para outra é o arranjo dos tetraedros; e as sintéticas, pirogênicas, precipitado por arco, precipitação química e sílica gel.¹

As sílicas naturais (SiO_2) possuem fórmulas estruturais equivalentes às sílicas sintéticas, porém diferenciam-se por apresentar estruturas cristalinas diferentes e grau de pureza variável. A forma mais frequente é o quartzo, de que são conhecidas numerosas variedades, podendo apresentar-se, basicamente, na forma de cristais irregulares, na maioria das vezes cristal de rocha incolor. Porém é comum encontrar cristais coloridos, como é o caso da ametista que é um quartzo de cor purpúrea ou violeta, onde pequenas quantidades de ferro férrico são, aparentemente, a impureza que determina a cor (**Figura 2**).¹

As sílicas sintéticas são obtidas através de diversos processos físico-químicos e com a sílica natural obtem-se tipos variados de sílicas sintéticas. Processos de obtenção destas sílicas não serão abordados neste trabalho.¹



Figura 2- Formas impuras de sílica: ametista (na esquerda, a cor violeta é devido a impurezas de Fe^{3+}), onix (centro), e agata (direita).

1.2 Propriedades da Sílica

A sílica possui alto ponto de fusão e baixo coeficiente de dilatação térmica. É quimicamente resistente a altas temperaturas e a grande maioria dos reagentes químicos. No entanto, isto não significa que não seja reativa. Esta resistência dependerá das condições químicas e físicas da reação bem como da própria sílica.

É insolúvel em água e na maioria dos ácidos, com exceção do ácido fluorídrico e o ácido fosfórico em elevadas temperaturas e as soluções alcalinas que atacam moderadamente à temperatura ambiente.

1.3 Sílica Gel

A sílica gel foi descoberta por volta de 1640, quando Van Helmont comentou que quando um silicato é dissolvido em um excesso de álcali e após adição quantitativa de um ácido, precipita-se na forma de um gel em solução.

Até o início da “Primeira Guerra Mundial”, a sílica gel tinha, somente, interesse acadêmico. Mas durante a guerra o Dr. Walter A. Patrick, professor de físico-química em John Hopkins (Inglaterra), descobriu a enorme capacidade de adsorção da sílica gel (**Figura 3**).³¹

A partir daí, a sílica gel tornou-se interessante como um adsorvente em máscaras de gases. Em 1919 um método de gelatinização ácida de um silicato foi proposto e repentinamente houve uma “explosão” na montagem de pequenas fábricas de sílica gel.

Na “Segunda Guerra Mundial”, a sílica gel foi também largamente utilizada como adsorvente nas máscaras de gases. Outra aplicação descoberta durante esta guerra foi como agente dessecante, utilizada nas caixas de transportes de roupas, alimentos enlatados e materiais bélicos.

Após as duas guerras, as indústrias de sílica gel tiveram grande desenvolvimento, despontando o interesse econômico dos empresários da época.¹

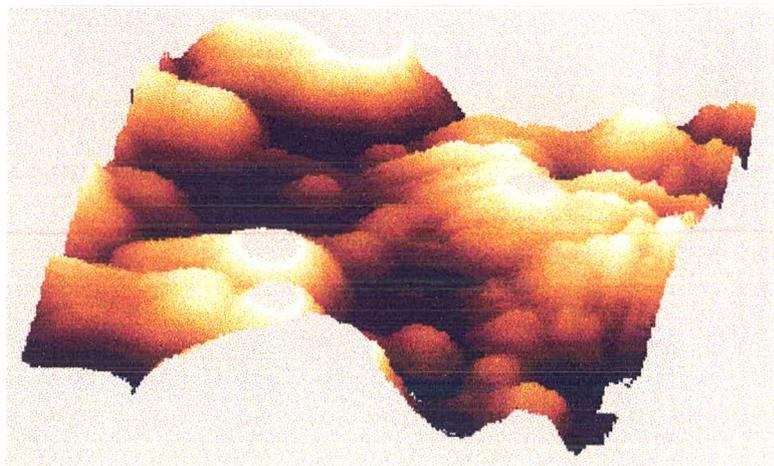


Figura 3- Superfície da sílica gel

1.4 Aplicações da Sílica Gel

As aplicações da sílica gel são bastantes numerosas. As principais serão descritas a seguir:

Adsorção: é a primeira e a mais antiga aplicação, devido as suas propriedades é utilizada como adsorvente de gases e umidade, e mais recentemente, para a adsorção de diversos reagentes químicos.

Desumidificação: utilizada para sistemas fechados onde determinado gás passa pela sílica e a umidade fica retida na superfície da mesma, e o gás é seco. É utilizada também em sistemas abertos onde é necessário que a umidade relativa seja controlada.

Indicador de umidade: esta sílica gel contém um pigmento colorido que muda sua coloração de acordo com o teor de umidade adsorvida, podendo relacionar o teor de umidade com a coloração. Os pigmentos utilizados são, geralmente, a base de cobalto como o nitrato de cobalto.

Dessecante de líquidos: em sistemas líquidos onde a água é solúvel em determinado composto, utiliza-se a sílica gel como agente dessecante.

Adsorção seletiva: devido ao seu alto volume de poros, a sílica gel é utilizada em processos em que os custos são muito elevados e torna-se necessário a recuperação de compostos que normalmente seriam perdidos durante o processo. Um exemplo prático desta aplicação está na recuperação de hidrocarbonetos líquidos no processo de desidratação do gás natural. Como a sílica tem maior afinidade com a água, inicialmente a água contida no gás será gradualmente adsorvida pela sílica restando somente os hidrocarbonetos.

Suporte para cromatografia: devido a sua seletividade a sílica é utilizada como suporte de cromatografia, principalmente a cromatografia de camada delgada (ccd).

Outras aplicações: a sílica sob forma de pó fino é largamente utilizada como agentes reforçantes em aplicadores de borracha e plásticos, agente aplanador em tintas e coberturas, aplicações de isolamento térmico, agente

difusor de luz em lâmpadas cristalizadas, anti espumante em alguns processos químicos, e cobertura de alta qualidade para tintas de papel.¹

Nos últimos anos, a idéia de utilizar reagentes adsorvidos em suportes inorgânicos inertes, tal como a sílica, tem sido bastante estudada. A seguir, serão descritas algumas aplicações da sílica como reagente e/ou catalisadores em reações com compostos orgânicos e/ou inorgânicos suportados

1.5 Química Preparativa Usando Reagentes Suportados

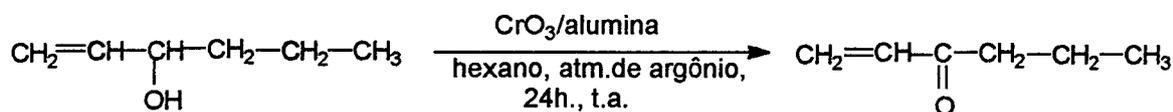
O uso de reagentes suportados em sólidos inorgânicos é uma área de investigação permanente e atual em síntese orgânica, utilizando métodos alternativos para as reações clássicas sob condições brandas. A extrema simplicidade prática é a maior característica aparente dos novos reagentes e catalisadores suportados. A imobilização de um reagente em um suporte insolúvel provém de várias vantagens práticas, tais como simplificar os processos de isolamento e a purificação dos produtos, sendo que as reações são geralmente realizadas a temperatura ambiente e em frascos abertos. Já que na maioria dos casos, devido aos rendimentos serem quase quantitativos e a alta seletividade, simples evaporações freqüentemente fornecem os produtos puros. Os suportes podem ser ativados através de sua própria acidez ou basicidade de Brönsted.²⁵

1.5.1 Diferentes Suportes Utilizados para Diferentes Reações Orgânicas

Considerando que este processo oferece condições mais brandas que as correspondentes reações homogêneas, e para que a seletividade torne-se mais alta, muitas classes de reações têm sido exploradas usando uma variedade de suportes inorgânicos.²⁵ Alguns exemplos de suportes inorgânicos utilizados são: alumina (Al_2O_3), sílica gel (SiO_2), zeólitas (classe dos aluminossilicatos), cerâmicas (clays), montemorilonita (mineral argiloso predominante na bentonita,

cinza vulcânica alterada), crisotila (silicatos de magnésio hidratados), polímeros e muitas outros. Estas opções são um tanto arbitrárias, e todas são bastante representativas para utilizações na prática comum.

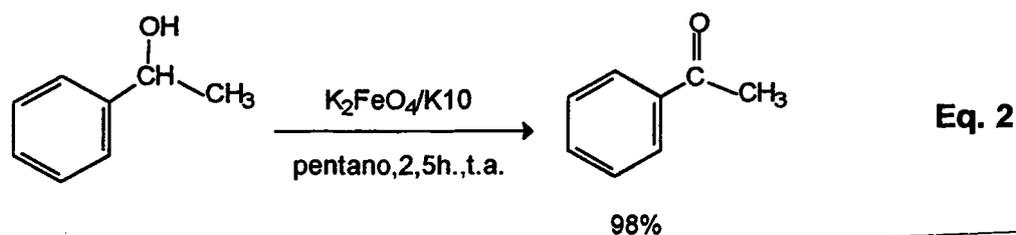
Alguns exemplos de processos os quais empregam-se reagentes adsorvidos em um suporte sólido são: substituição aromática de grupos cianos⁵ ou iodetos⁶; e nitrações regioseletivas de hidrocarbonetos aromáticos.⁷ Encontram-se outros exemplos mais recentes na literatura. Morimoto e col., em 1994, estudaram a oxidação quimiosseletiva de vários álcoois multifuncionais com óxido de crômio (VI) suportado em alumina. Eles obtiveram os produtos com excelentes rendimentos, e para os casos de álcoois insaturados não foram observadas mudanças na estereoquímica das duplas ligações.¹⁷ (Equação 1)



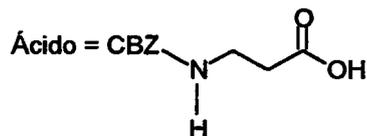
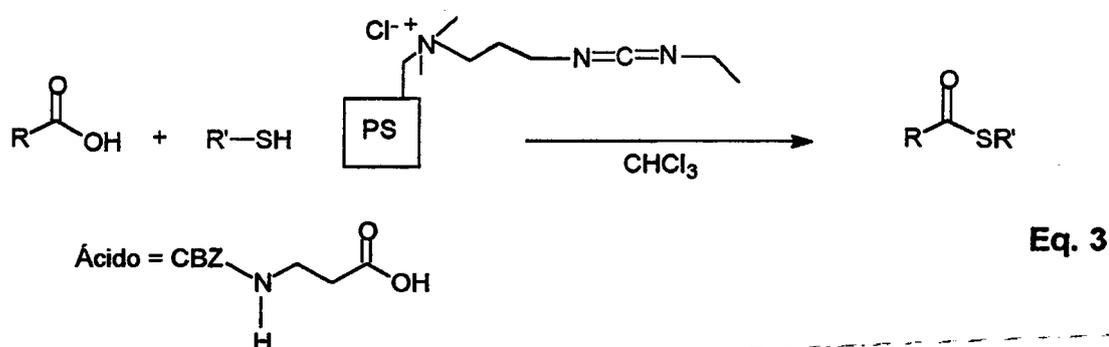
Eq.1

Rendimentos (%)	Estocagem (semanas)
80	1
80	3
77	6

Em 1995, Laszlo e col. estudaram a oxidação de vários álcoois, tais como álcool benzílico, 1-feniletanol, álcool cinâmico, benzidrol, com uma mistura sólida de K_2FeO_4 e montemorilonita K10.¹³ (Equação 2)



Em 1996, vários tióis ésteres foram convenientemente preparados a partir de tióis e ácidos carboxílicos na presença de um polímero etil (dimetilaminopropil) carbodiimida (EDAC) como suporte (PS). Por exemplo Adamczyk e col. obtiveram altos rendimentos para tióis ésteres primários e arílicos e baixos rendimentos para os secundários e terciários.¹⁴ (Equação 3)



Tiol = PhSH, Pentafluorfenil-SH, Isopropil-SH

1.5.2 Sílica Gel como Suporte em Reações Orgânicas

A sílica gel tem sido usada quando são necessários suportes altamente hidroxilados ou um catalisador sólido de Lewis.

Nos últimos anos diversas reações orgânicas foram descritas nas quais a sílica gel é um suporte inorgânico ou o catalisador. Pode-se citar: bromação de compostos heterocíclicos⁴; tioacetalização de aldeídos com o uso de $\text{SOCl}_2\text{-SiO}_2$ e tioacetalização de compostos carbonílicos usando o reagente $\text{FeCl}_3\text{-SiO}_2$ ^{8,9}; ciclizações de Diels-Alder^{10,26,27,28} e clivagens oxidativas.^{11,12,15}

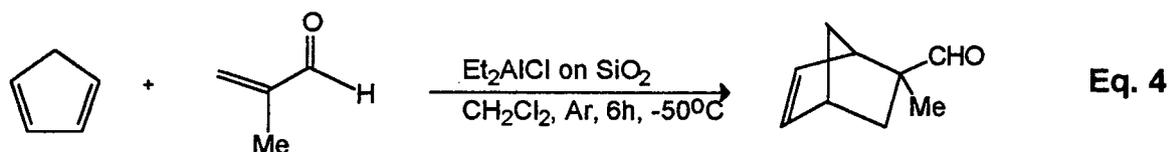
Com estes métodos alternativos, pode-se minimizar as dificuldades encontradas em diversas reações clássicas na química orgânica.

O interesse na obtenção de óxidos metálicos dispersos na superfície de suportes como a sílica e outros, através do método da impregnação, se deve ao fato destes óxidos apresentarem propriedades físicas e químicas diferentes das observadas para o material não suportado. Nos últimos anos, um número crescente de pesquisadores têm voltado sua atenção para a obtenção de superfícies modificadas através da imobilização de grupos orgânicos e inorgânicos. Recentemente, foram estudadas as propriedades do óxido de nióbio (V), zircônio (IV) e titânio (IV) dispersos sobre a superfície da sílica gel.^{32,33,34}

Espécies ácidas ou básicas podem ser adsorvidas em sílica e também em aluminas, gerando um catalisador mais efetivo para vários processos orgânicos. Por exemplo, em 1978 Santaniello e col. utilizavam o ácido crômico (H_2CrO_4) adsorvido em sílica gel para a oxidação de compostos hidroxílicos primários e secundários.¹⁶ Chávez e col. estudaram o comportamento do ácido sulfúrico adsorvido em sílica gel para uma série de reações tais como a desidratação de álcoois e a conversão de cetonas para 1,3-dioxanos e sua hidrólise.¹⁸

Observou-se também que a sílica gel pode ser usada como catalisador em reações de Diels-Alder, pois o emprego de ácidos de Lewis não suportado apresenta alguns inconvenientes, como por exemplo a eliminação de resíduos contaminantes. Portanto a catálise heterogênea constitui uma alternativa muito interessante para solucionar estes problemas.^{26,28}

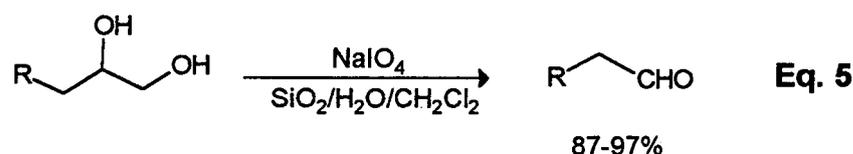
Em 1994, Cativiela e col. relataram reações de Diels-Alder assimétricas catalisadas por derivados de metoxialumínio suportados sobre alumina e sílica gel.²⁸ (Equação 4)



conversão de 81%

exo:endo = 90:10, 31%ee

Outro exemplo de similar importância é a clivagem oxidativa de dióis vicinais.^{11,12,15,29} Existem numerosos métodos para estes tipos de clivagens como, por exemplo, o NBS/Ph₃Bi/K₂CO₃. Reagentes de tungstênio, ferro, vanádio e molibdenio, também tem sido usados para o mesmo propósito. Entretanto, os reagentes mais largamente utilizados são os ácidos periódicos e o tetraacetato de chumbo. Em 1989, Daumas e col. apresentaram um sistema heterogêneo novo e eficiente para a clivagem oxidativa onde eles suportavam o periodato de sódio em sílica gel.¹¹ (Equação 5)



Somente em 1994, é que Ferreira e col. usaram o permanganato de potássio suportado em sílica gel para estas reações.¹⁵ Em 1987 Ferreira já havia realizado um estudo com relação ao uso do permanganato de potássio em sílica gel, para a clivagem oxidativa de duplas ligações carbono-carbono.¹²

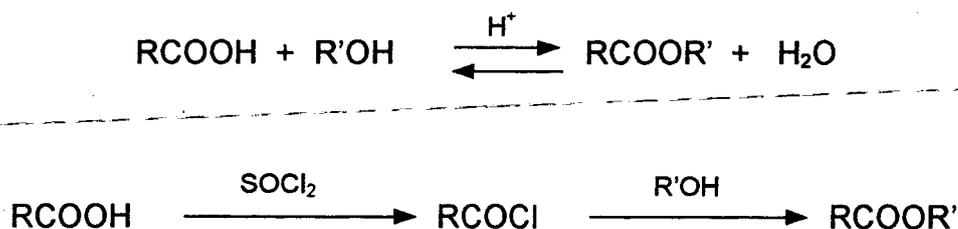
Outros trabalhos mostram as vantagens do uso da sílica gel. Sabe-se que reações clássicas de nitração com ácidos nítrico/ácido sulfúrico fornecem misturas de orto e para-nitrofenol numa proporção de 60:40 e rendimentos na ordem de 50-70%.²² Laszlo e col. obtiveram, na nitração do fenol, os produtos com rendimento de 97% numa relação orto:para de 42:58, empregando nitrato férrico suportado em montemorilonita.²⁴

Posteriormente, Moran e col.²³ estudaram a excepcional orto-seletividade na nitração do fenol, e desenvolveram um procedimento onde conseguiram atingir rendimentos superiores a 95% e uma formação quase exclusiva do orto-nitrofenol. Empregando nitratos de acetila ou de benzoíla recém preparados, e impregnados primeiramente em crisotila, montemorilonita ou alumina (solvente: CCl₄ ou CHCl₃), eles obtiveram uma relação orto:para de 70:30. Quando o suporte foi sílica gel, esta mesma reação formou os produtos orto:para na proporção 93:7, respectivamente. Esta preferência pelo isômero orto deve ser decorrente da forte interação do oxigênio fenólico com o hidrogênio das hidroxilas da sílica, forçando a posição orto se aproximar do reagente nitrante

preso na superfície do suporte. O para-nitrofenol deve ser proveniente da reação que acontece no seio da solução com o reagente nitrante que não está suportado para formar as pontes de hidrogênio. Esta racionalização foi também evidenciada por Moran e col. quando a reação foi realizada em dioxano como solvente, que compete com as hidroxilas do suporte na formação de pontes de hidrogênio.

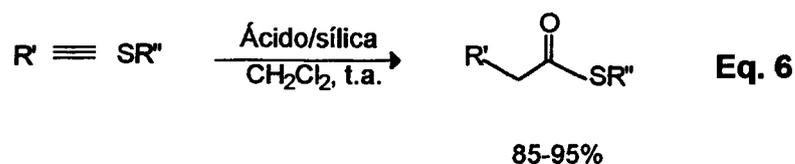
Neste caso, a relação orto:para diminuiu para 57:43

A acilação de álcoois é uma das reações mais importantes em um laboratório de química orgânica. A reação direta de um ácido carboxílico com álcoois é geralmente evitada devido ao equilíbrio que é estabelecido entre reagentes e produtos, os quais requerem o uso de um dos reagentes em excesso ou a eliminação de água da mistura reacional. Isto pode ser obtido por meios físicos tais como; destilação azeotrópica da água que formou-se ou pela adição de agentes desidratantes. Portanto, pode-se desenvolver alternativas simples para a esterificação clássica de Schotten - Baumann de álcoois com cloretos de acila, testando-se por exemplo, ácidos carboxílicos previamente adsorvidos em sílica gel.²⁰ (Esquema 1)



Esquema 1

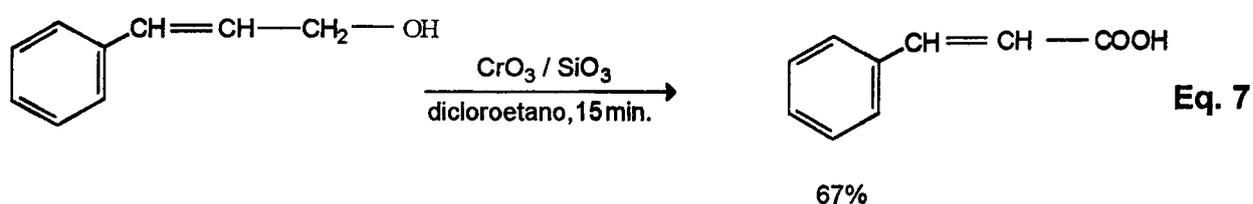
Braga e col. relataram uma metodologia simples e conveniente para a síntese de tiol ésteres provenientes do tioacetileno (Equação 6).³⁰



$R', R'' = \text{Alquil, Aril}$

Acido = TsOH ou $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou ClSO_3H

Reações de oxidação de compostos hidroxílicos para os correspondentes compostos carbonílicos, também tem sido citadas na literatura. Estas reações quando realizadas com métodos tradicionais, são geralmente efetuadas em condições enérgicas e de difícil manuseio. Na literatura já são descritos processos oxidativos com o agente oxidante suportado em sílica gel e outros suportes.^{16,11,15} Santaniello foi precursor na investigação destas reações utilizando ácido crômico adsorvido em sílica.¹⁶ Um dos últimos trabalhos publicados, em 1996, foi realizado por Khadilkar e col., onde o óxido de crômio (VI) foi suportado em sílica. Este reagente foi preparado através da trituração do CrO_3 com a sílica, e o reagente usado em quantidades equimolares para a oxidação de álcoois a compostos carbonílicos (Equação 7).¹⁹



A adsorção de reagentes oxidantes em suportes inorgânicos é conveniente, já que um excesso de reagentes não causa problemas de separação, e ótimos rendimentos podem ser obtidos. Adicionalmente, intermediários freqüentemente demonstram dificuldades ou impossibilidade para isolar nas condições homogêneas. Ao contrário de várias reações heterogêneas,

o intermediário pode ser isolado em série com a alta reatividade oferecida pelas reações redox suportadas.²⁵

Apesar destes trabalhos recentes da literatura; estas informações são ainda insuficientes para que esta metodologia alternativa tenha um uso sistemático em laboratórios de química orgânica.

Portanto, pode -se observar que a sílica gel tem sido muito utilizada como suporte de reagentes inorgânicos e orgânicos em várias reações. Isto se deve principalmente às suas características tais como; estabilidade mecânica e química, ausência de inchamento em presença de solvente e estabilidade térmica, além de propriedades morfológicas bem definidas. Existem ainda muitos processos alternativos, que podem ser realizados na presença de reagentes suportados em sílica. Em geral estas reações ocorrem em condições suaves, são de fácil manuseio e podem apresentar uma maior seletividade que as análogas em solução.¹⁵

1.6 Agentes Oxidantes Comuns

O número de agentes oxidantes que o químico orgânico pode dispor está crescendo com grande rapidez. São vários os agentes oxidantes utilizados na química orgânica. Por exemplo: oxigênio, ozônio, eletrólise, peróxido de hidrogênio e seus derivados orgânicos e inorgânicos, ácidos peróxi orgânicos, agentes quirais e oxidações bioquímicas. Hudlický descreve em seu livro uma classificação dos diversos agentes oxidantes de acordo com a seqüência na tabela periódica.³⁵

A oxidação de um álcool implica na perda de um ou mais hidrogênios (hidrogênios α) do carbono a que está ligado o grupo -OH. Portanto, álcoois primários são oxidados a aldeídos ou ácidos e álcoois secundários são oxidados para cetonas. Álcoois terciários são resistentes a oxidação, a não ser que eles sejam desidratados em meio ácido para alcenos, os quais são subseqüentemente oxidados.⁵⁰

Os agentes mais comuns utilizados para a oxidação de álcoois primários a aldeídos são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1- Agentes Oxidantes Comuns.

Álcool primário	Produto	Agentes Oxidantes
-CH ₂ OH	-CHO	CuO, CrO ₃ .2C ₅ H ₅ N, PCC, NCS.Me ₂ S
ArCH ₂ OH	ArCHO	CrO ₃ , NiO ₂ , H ₂ CrO ₄ , KMnO ₄
-C=C-CH ₂ OH	-C=C-CHO	MnO ₂
ArC=C-CH ₂ OH	ArC=CCHO	CrO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ CrO ₄ , BaMnO ₄

Álcoois primários podem ser oxidados a ácidos carboxílicos com permanganato de potássio (KMnO₄), CrO₃ e NiO₂.³⁵

Os reagentes mais empregados para a oxidação de álcoois secundários a cetonas são: CrO₃, CrO₃.2C₅H₅N, KMnO₄, K₂Cr₂O₇.³⁵

O CrO₃ (óxido de crômio VI), que foi utilizado nas reações de oxidação deste trabalho, é um oxidante relativamente forte. Ele é aplicado em soluções de ácido acético e ácido sulfúrico diluído, anidrido acético e ácido acético, água e éter, diclorometano, piridina, benzeno entre outras. As reações de oxidação mais comuns realizadas por este agente oxidante são: oxidação de hidrocarbonetos aromáticos e fenóis para quinonas, haletos primários para aldeídos, e haletos secundários para cetonas, epoxidação de alcenos e oxidação de alcenos para cetonas e ácidos carboxílicos. Outra aplicação, é a clivagem de ligações carbono-carbono para formar compostos carbonílicos ou ácidos carboxílicos.

Portanto, as principais aplicações da oxidação com óxido de crômio VI, são transformações de álcoois primários em aldeídos ou em ácidos carboxílicos, e de álcoois secundários em cetonas.

OBJETIVOS

Têm-se como principais objetivos deste trabalho:

- ↳ Preparar e caracterizar compostos carbonílicos a partir da oxidação de álcoois, tais como: álcoois primários, secundários e álcoois insaturados, utilizando agentes oxidantes suportados em sílica gel .

- ↳ Fazer um estudo de otimização das condições de reação, para que oxidantes suportados em sílica gel sejam utilizados rotineiramente em laboratórios de química orgânica. Para esta finalidade, utilizou-se a reação de oxidação do álcool sec-fenetílico.

- ↳ Realizar um estudo comparativo com sílicas de várias granulometrias e fontes, para a reação de oxidação do álcool-sec-fenetílico:

- ↳ Estudar reações de esterificação de ácidos carboxílicos alifáticos e α - haloácidos, previamente adsorvidos em sílica gel, com álcoois primários, secundários e terciários.

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Sílicas

Foram utilizados dez tipos de sílica gel. A sílica utilizada como suporte nas reações de esterificação e oxidação foi a sílica gel 70-230 mesh (SIGMA, $\sigma = 501,80 \pm 8,81 \text{ m}^2/\text{g}$), que também foi empregada para cromatografia em coluna. Outras Sílicas foram testadas como suporte do agente oxidante (CrO_3), nas reação de oxidação, para avaliar a influência das diferentes áreas superficiais. São elas: sílica extraída da casca do arroz ($\sigma = 618,26 \pm 16,05 \text{ m}^2/\text{g}$) gentilmente cedida pela FURB, sílica gel proveniente de silicato de sódio comercial onde foram utilizados dois agentes precipitantes para a formação destas; precipitada com HCl ($\sigma = 398,69 \pm 23,08 \text{ m}^2/\text{g}$) e precipitada com HNO_3 ($\sigma = 365,26 \pm 14,95 \text{ m}^2/\text{g}$) e sílica funcionalizada com ZrO_2 ($\sigma = 241,00 \text{ m}^2/\text{g}$). Outras sílicas, também precipitadas com ácido nítrico, foram testadas, sendo que a diferença entre as amostras é a temperatura de obtenção e o tipo de aquecimento. SC8 é a especificação da sílica obtida sob aquecimento convencional (banho termostatizado) à 80°C ($\sigma = 335 \text{ m}^2/\text{g}$); SC5 é a sílica obtida sob aquecimento convencional a 50°C ($\sigma = 894,00 \text{ m}^2/\text{g}$); SU8 é a sílica obtida sob banho de ultra-som à 80°C ($\sigma = 485 \text{ m}^2/\text{g}$); SU5 é a sílica obtida sob banho de ultra-som à 50°C ($\sigma = 748 \text{ m}^2/\text{g}$) cedida pelo Instituto de Química UNESP - Araraquara. Para a cromatografia de camada delgada (c.c.d.) utilizou-se sílica gel 60H (Aldrich).

2.2 Reagentes e Solventes

Os agentes oxidantes utilizados foram: óxido de crômio (VI) (CrO_3 , Vetec) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Quimidrol) com ácido sulfúrico (Cario Erba) e

ácido acético glacial (Reagentes ECIBRA). O sulfato de magnésio, sulfato de sódio e cloreto de cálcio (Nuclear) foram utilizados como agentes dessecantes. Os solventes e os reagentes (grau analítico) foram obtidos das seguintes fontes: Merck (etanol, 1-butanol, d,l mentol, 1-hexanol, 1-octanol, benzaldeído, ácido trifluoroacético), Vetec (NaHCO_3 , 1-pentanol, terc-butanol, acetato de etila, ácido propanóico), SIGMA (2-butanol, 1-undecanol, 2,3 butanodiol, ácido bromoacético), Aldrich (2-pentanol, 2-octanol, 1-feniletanol, 1,2 butanodil 98%, álcool sec-fenetílico, 4-pentin-1-ol, 3-pentin-1-ol, ácido 2-bromohexanóico, ácido 2-bromopentanóico, iso-butanol, iso-pentanol), Grupo Química (clorofórmio, hexano), Riedel (ácido butanóico, álcool cinâmico) e o 2-metil-1-butanol foi gentilmente cedido pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Técnicas de Caracterização para o Produto das Reações

Os compostos foram caracterizados por técnicas usuais de IV, RMN de ^1H e análise elementar (CHN), além do índice de refração, ponto de fusão e c.c.d..

Todos os compostos tiveram seus espectros de IV determinados em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo FT-IR 16PC, empregando-se pastilhas de KBr ou filme em cela de NaCl.

Os espectros de RMN de ^1H foram realizados em um espectrômetro BRUKER AC 200 MHz, utilizando-se tetrametilsilano como (TMS) como referência interna.

As análises elementares foram feitas em um Analisador Elementar-CHN Perkin-Elmer 2400.

As medidas de índice de refração foram efetuadas num aparelho Carl Zeiss JENA, e comparadas com os valores encontrados na literatura.

As medidas de ponto de fusão foram realizadas em aparelho de chapa quente tipo Koffler (Microquímica APF-301). Os pontos de fusão não foram corrigidos.

No acompanhamento das reações foi empregada a técnica de c.c.d., usando como suporte TLC-sílica gel 60H. Esta técnica também foi empregada para avaliar o grau de pureza dos produtos isolados, utilizando como eluente CHCl_3 , para as reações de oxidação, e hexano : acetato de etila 15:1 para as reações de esterificação.

O monitoramento das reações de oxidação do álcool sec-fenetílico foi efetuado em um Cromatógrafo a Gás da SHIMADZU, GC-14B.

2.3.2 Técnicas de Caracterização da Sílica

As áreas superficiais das sílicas foram obtidas por BET (Análises da Área Superficial) em um equipamento Micromeritics modelo Flow Sorb II 2300 com Flow controller 2300 F.C., no Instituto de Química da UNICAMP.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterização da sílica (pura) e da sílica com o agente oxidante adsorvido utilizando o **Método C**. Através desta técnica obteve-se também a análise elementar das respectivas sílicas. Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo PHILIPS XL 30. As amostras, de sílica, analisadas foram dispersas em um porta amostras de alumínio (Stab), e recoberta com uma fina camada de ouro num metalizador modelo P-S2 DIODE SPUTTERING SYSTEM fabricado pela ISI (International Scientific Instruments).

2.3.3 Monitoramento das Reações de Oxidação do Álcool sec-Fenetílico para os Estudos de Otimização das Condições de Reação.

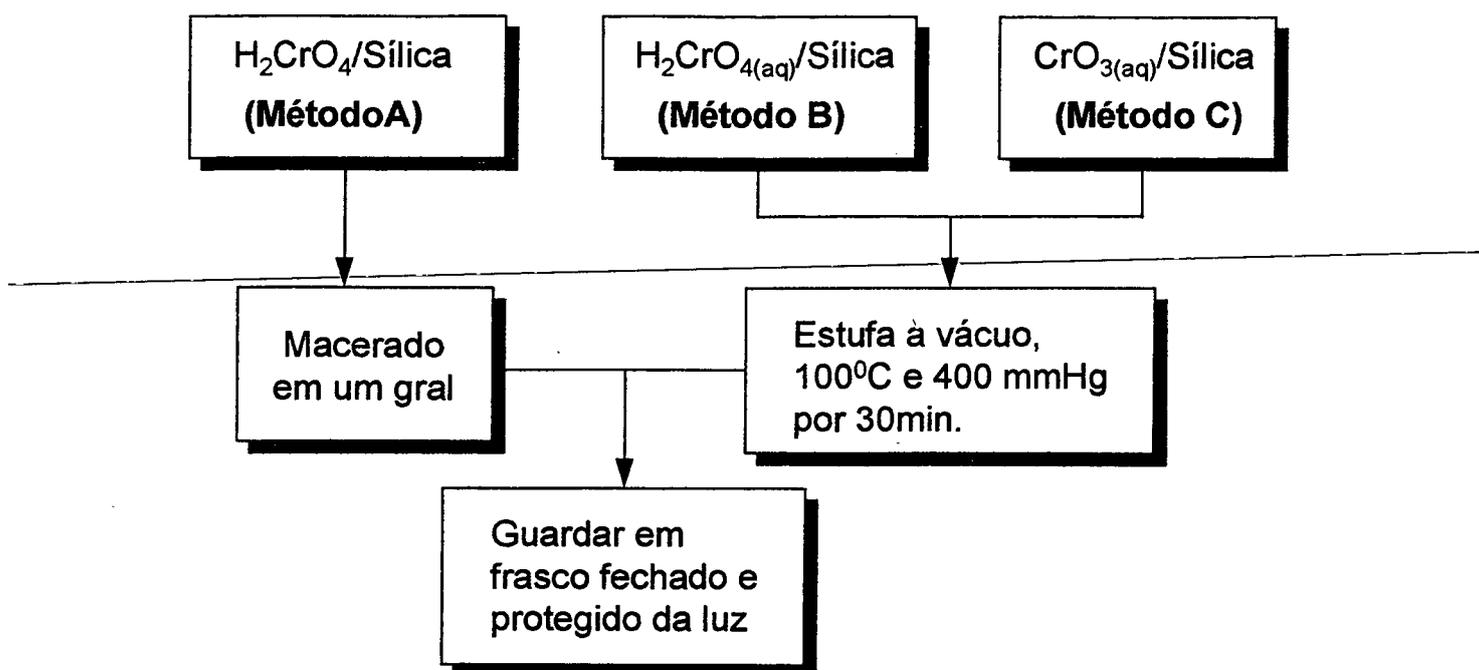
O monitoramento das reações foi executado em um Cromatógrafo a Gás da SHIMADZU GC-14B, munido de um detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar CBP20 (polar), com diâmetro interno de 0,25mm e 25m de

comprimento. O gás carreador empregado foi o nitrogênio e utilizou-se uma razão de split (modo de divisão da amostra) 1:40. A temperatura do injetor e detector foram 200°C e 280°C, respectivamente. As amostras foram injetadas em "Split" (com divisão de fluxo) com a temperatura inicial do forno a 60°C, e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto até atingir a temperatura final de 220°C.

2.4 Metodologia Empregada para as Reações de Oxidação

2.4.1 Preparação do Catalisador (Suporte com a Mistura Oxidante)

O catalisador foi preparado através de três metodologias. A primeira consiste em macerar o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$, 2,0g) em meio ácido (1,74mL de HOAC e 5 gotas de H_2SO_4), gerando desta forma o ácido crômico, e a sílica gel (3,0g, Merck, 70-230 mesh) em um gral, (**Método A**). No outro método faz-se a adição de sílica gel (3,0g) em uma solução aquosa saturada de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$, 2,0g) em meio ácido (1,74mL de HOAC e 5 gotas de H_2SO_4), seguido da evaporação da água em evaporador rotatório. A seguir, o catalisador é colocado em uma estufa a vácuo a temperatura de 100°C e a 400 mmHg por 30min. Após este período desligou-se a estufa e foi deixado sob pressão reduzida (400 mmHg) por 12 horas, (**Método B**).¹⁶ No **Método C**, foi empregado a mesma metodologia do **Método B**, porém o agente oxidante utilizado foi óxido de crômio (VI) (CrO_3 , 2,0g), obtido comercialmente. As três metodologias foram testadas para a reação de oxidação do álcool sec-fenetílico (10 mmol), para verificar a sua eficiência. As três metodologias utilizadas neste trabalho estão demonstradas no **Esquema 2**.



Esquema 2

Para a preparação do catalisador utilizado nas reações de oxidação de álcoois primários, secundários e insaturados, empregou-se 0,5g de agente oxidante (CrO_3) em 3,0g de sílica (SIGMA), obtido pelo **Método C**.

2.4.2 Método Geral Utilizado nas Reações de Oxidação

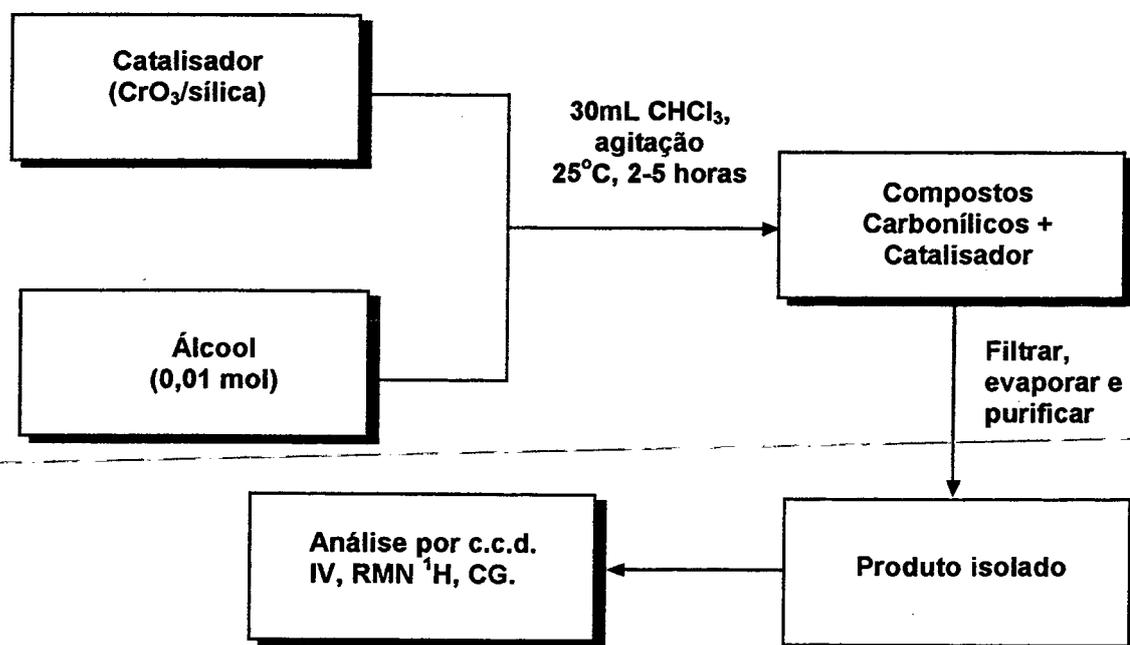
Para uma solução de álcool primário, secundário, ou insaturado (0,01 mol) em 30mL de CHCl_3 , foi adicionado 2,0g do catalisador (CrO_3 , 0,5g / SiO_2 , 3,0g), preparado pelo **Método C**. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente de 2-5 horas até o desaparecimento do reagente, evidenciado por c.c.d.. A suspensão foi filtrada, e o solvente evaporado.

Os produtos foram purificados, quando necessário, por cromatografia de coluna, usando como suporte sílica gel 70-230 mesh (eluente, CHCl_3), e a pureza dos mesmos confirmada por técnicas usuais de IV, RMN de ^1H , c.c.d. e em alguns casos ponto de fusão.

Reações controle, sem o suporte sólido, foram efetuadas, e estão descritas nos resultados e discussão.

A otimização das condições de reação foram efetuadas para a oxidação do álcool sec-fenético (1 mmol), e estão demonstrados também nos resultados e discussão. Estas foram monitoradas por cromatografia gasosa.

O procedimento que foi utilizado na obtenção dos diversos compostos carbonílicos está representado no **Esquema 3**.



Esquema 3

2.5 Metodologia Empregada para as Reações de Esterificação

2.5.1 Preparação do Catalisador

O ácido carboxílico (60 mmol) e 10 gotas de H_2SO_4 concentrado foram misturados a sílica gel (6,0g, SIGMA), e a mistura sólida foi então seca em corrente de ar por alguns minutos até a formação de um pó solto. A mistura sólida obtida foi guardada em um frasco hermeticamente fechado por vários dias, sem apresentar qualquer alteração, e posteriormente utilizada nas reações de esterificação dos respectivos álcoois, a 25°C.

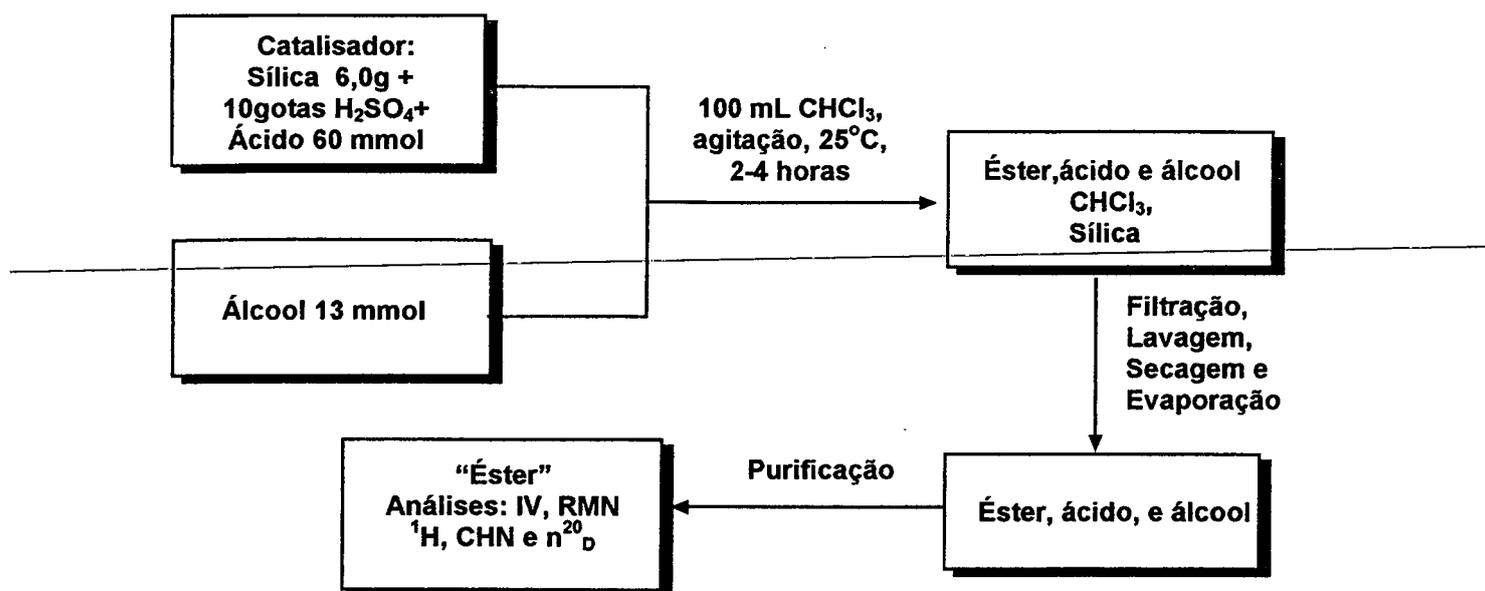
2.5.2 Método Geral Utilizado nas Reações de Esterificação

Para uma solução de álcool (13 mmol) em 100 mL de CHCl_3 foi adicionado o suporte com a mistura acilante (ácido/ SiO_2 , 3,0g). A suspensão foi agitada de 2 a 4 horas, dependendo da natureza e estrutura dos reagentes, a temperatura ambiente até o desaparecimento do álcool, que foi evidenciado por c.c.d.. A mistura reacional foi filtrada e lavada com uma solução de NaHCO_3 (0,1M, 20mL), a fase orgânica seca com sulfato de sódio anidro e em seguida evaporado o solvente.

Os produtos foram purificados por cromatografia de coluna, usando como suporte sílica gel 70-230 mesh (eluente; hexano : acetato de etila 15:1), e a pureza dos mesmos confirmada por técnicas usuais de IV, RMN de ^1H , análise elemental (CHN), índice de refração (n_D^{20}) e ponto de fusão.

Reações controle sem o suporte sólido, foram efetuadas e não houve formação do produto nestas condições .

O procedimento acima, que foi usado na obtenção de acetatos, propionatos butiratos e α -haloésteres de alquila, está demonstrado, de maneira geral, no **Esquema 4**.



Esquema 4

2.6 Análise Quantitativa para a Reação de Oxidação do Álcool sec-Fenetílico.

Em uma análise quantitativa deve-se tomar cuidado em todas as etapas, para evitar erros. A amostra a ser analisada (produto da reação de oxidação do álcool sec-fenetílico) deve ser representativa do total; não deve haver perdas e nem contaminações durante seu preparo. A etapa de separação dos componentes da amostra no cromatógrafo também pode ser fonte de erros como: adsorção irreversível de parte da amostra na fase estacionária ou suporte; respostas do detector afetadas por alterações de temperatura e vazão; quantidade de amostra injetada fora da faixa linear do detector; etc.

Após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, que tem por finalidade transformar a intensidade do sinal emitido pelo detector em uma medida com a quantidade da substância analisada na amostra. A integração

dos sinais foi feita usando-se os valores das áreas dos picos, que foi obtida através do programa de integração da Microquímica.

As medidas obtidas na integração foram relacionadas com a concentração de uma dada substância na amostra, através do método de padronização interna.

2.6.1 Padronização Interna

Este método consiste em adicionar uma quantidade conhecida de uma substância padrão na amostra a ser analisada, e relacionar as duas áreas obtidas. Idealmente, a substância usada como padrão interno (álcool fenetílico) deve ser similar à substância a ser quantificada (álcool sec-fenetílico), ter concentração e tempo de retenção próximos a esta substância, ser inerte, não fazer parte da amostra e, quando cromatografada, ficar separada das demais substâncias presentes na amostra.

Foram preparadas quatro soluções padrão, com concentrações conhecidas para o álcool sec-fenetílico (0,04, 0,03, 0,02, 0,01M) às quais adicionou-se uma quantidade conhecida e constante do padrão interno (álcool fenetílico, 0,03M). Após análises dessas soluções, cada solução foi injetada três vezes no cromatógrafo para obter uma média das áreas dos picos do cromatograma. A partir dos dados obtidos, construiu-se um gráfico, relacionando a razão das áreas (área da substância a ser quantificada, álcool sec-fenetílico/área do padrão interno, álcool fenetílico) com a concentração das soluções (**Figura 4**).

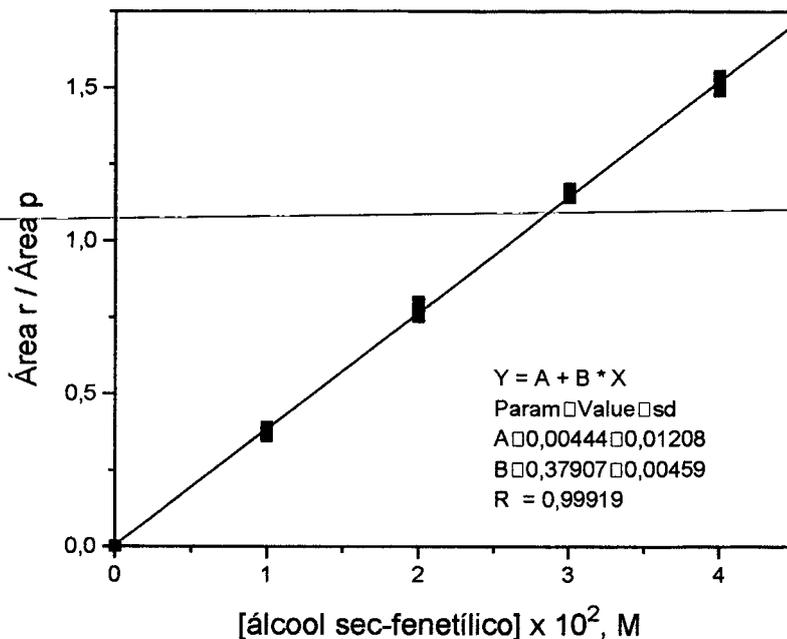


Figura 4- Curva de Calibração, relacionando a razão das áreas (área da substância a ser quantificada, álcool sec-fenetílico/área do padrão interno, álcool fenetílico) com a concentração das soluções.

As reações de oxidação do álcool sec-fenetílico, foram então analisadas adicionando-se a mesma quantidade conhecida de padrão interno (p = álcool fenetílico, 0,03M) na solução contendo a mistura reacional. Através da regressão linear, da curva de calibração (**Figura 4**), pode-se obter a equação que permite saber a concentração do reagente (r = álcool sec-fenetílico), **Equação 8**.

$$y = A + BX \Rightarrow X = \frac{Y - A}{B}$$

$$\text{concentração do r} = \frac{\text{área r} - 0,00444}{\text{área p} \times 37,907}$$

Eq. 8

Este método é menos sensível a erros de injeção e variações instrumentais, sendo o melhor método para análise quantitativa, apesar de ser o mais trabalhoso.

2.6.2 Preparo das Soluções a serem Injetadas no Cromatógrafo Gasoso no estudo da Otimização das Condições de Reação.

Após ter determinado o melhor método de preparação do catalisador (CrO_3 /Sílica), estudou-se a influencia de diferentes quantidades de agente oxidante (CrO_3 , 2,0, 1,0, 0,5, 0,3, 0,2 e 0,1g) em 3,0g de sílica para o preparo do catalisador, empregando-se o **Método C**. Posteriormente avaliou-se qual a quantidade de catalisador (CrO_3 /Sílica) que deve ser utilizada (0,5, 1,0 e 2,0g). As reações foram realizadas com 10 mmol (0,12 mL) de álcool sec-fenético, 30,0 mL de CHCl_3 em duas horas de reação à 25°C . Os melhores resultados também foram empregados no estudo com as sílicas de diferentes fontes, já descritas anteriormente. Após o término do tempo da reação, filtrou-se a suspensão e evaporou-se o solvente. Então, a quantidade total de produto obtido da reação foi colocado em um balão volumétrico de 25 mL com 0,09 mL de álcool fenético (álcool padrão) e completado com CHCl_3 .

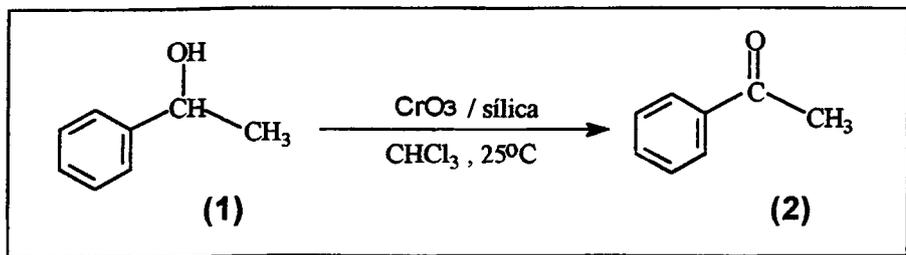
CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutido os resultados obtidos para as reações de oxidação e esterificação, bem como os estudos realizados para otimização das reações de oxidação e o emprego destes com diversas sílicas de diferentes granulometrias.

3.1 Agente Oxidante Suportado em Sílica: Otimização das Condições de Reação.

Como contribuição aos estudos envolvendo agentes oxidantes suportados em sílica, foram avaliadas diferentes metodologias para o preparo do suporte e das condições de reação. Nestes estudos, a reação "modelo" empregada, é a oxidação do álcool sec-fenético (1×10^{-3} mol) (1), que forma a acetofenona (2). Os rendimentos foram determinados por cromatografia gasosa (CG) (Equação 9).



Eq. 9

O catalisador (CrO_3 / sílica) foi preparado através de três metodologias, conforme descrito na parte experimental (página 19 e 20).

Para a preparação destes catalisadores foram utilizados 2g do agente oxidante e 3g de sílica. A quantidade total de catalisador preparado, por estes três métodos, foi utilizada para os testes com a reação representada na Eq. 9.

O produto (2), após 2 horas de reação, foi obtido com 67% de rendimento utilizando o catalisador preparado pelo método A; e 100% pelos métodos B e C.

Portanto, o segundo e o terceiro método são os mais eficientes. Nos experimentos posteriores foi utilizado o **método C**, devido a facilidade experimental de seu preparo.

A fim de se obter as melhores condições de preparação do catalisador para a obtenção de **(2)**, realizaram-se testes para verificar qual a quantidade de CrO_3 que deveria ser empregada. Utilizou-se diferentes quantidades de óxido de cromo (VI) e 3,0g de sílica, para a preparação do catalisador, pelo **Método C**. Os resultados obtidos, em termos de rendimento, na oxidação do composto **(1)**, em 2 horas de reação a 25°C, são mostrados na **Tabela 2**.

Tabela 2- Análise da Dependência da Quantidade do Agente Oxidante (CrO_3) na Oxidação do Álcool sec-Fenetílico.^(a)

CrO_3 (g)	Rendimentos (%) ^b
2,0	100
1,0	100
0,5	100
0,3	100
0,2	96
0,1	53

a) Sílica (SIGMA): 3,0g; 2 h. a 25°C

b) Determinados por C.G.

Com estes resultados, preparou-se o catalisador com a menor quantidade de óxido de cromo (VI) (0,3g), que forma o composto **(2)** com rendimento quantitativo. A partir destes dados, pode-se realizar o estudo da quantidade ideal de mistura oxidante (0,3g de CrO_3 em 3,0g de sílica) que deveria ser empregada. As quantidades de catalisador (CrO_3 / sílica) utilizadas foram de 0.5, 1.0 e 2.0g.

As quantidades de catalisador ($\text{CrO}_3/\text{sílica}$) utilizadas foram de 0.5, 1.0 e 2.0g. Observou-se que o melhor rendimento de (2), foi obtido com 2.0g desta mistura, em 2 horas de reação a 25°C (Tabela 3).

A Figura 5 mostra o cromatograma obtido para a oxidação de (1) utilizando 1,0g do catalisador.

Tabela 3- Influência da Quantidade do Catalisador na Oxidação do Álcool secundário Fenílico.

Catalisador, $\text{CrO}_3/\text{Sílica}$ (g)	Rendimentos (%) ^a
0.5	58
1.0	87
2.0	100

a) Determinados por CG.

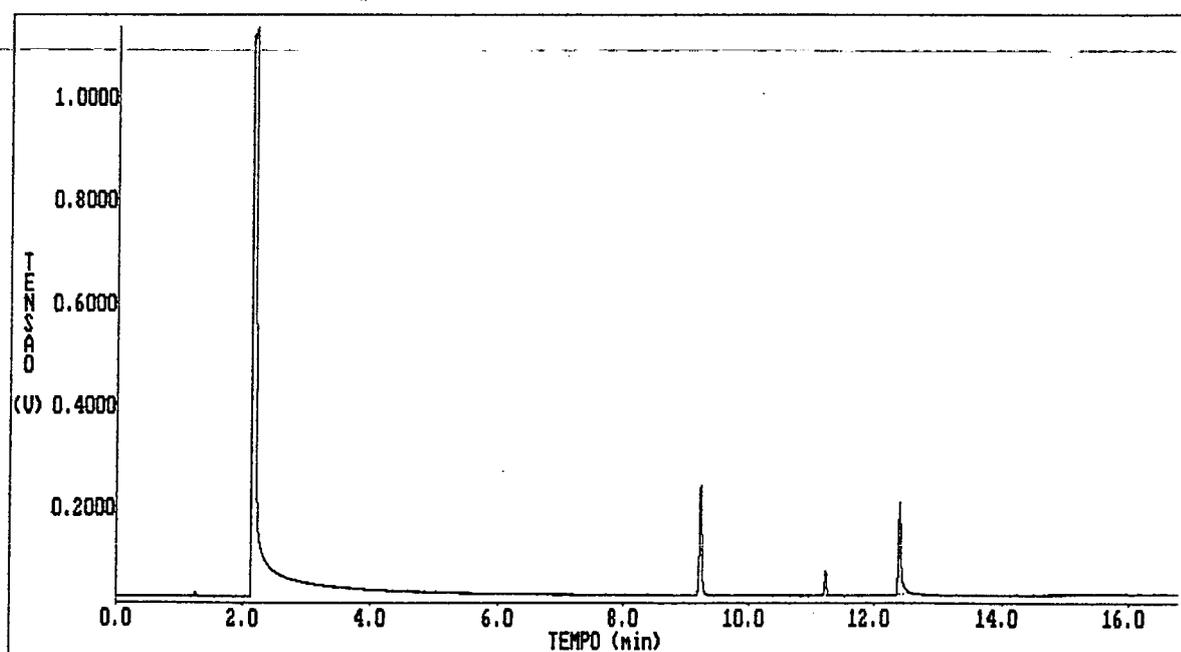


Figura 5- Cromatograma utilizando-se 1,0g de Catalisador, $\text{CrO}_3/\text{sílica}$.

3.1.1 Caracterização da Mistura Oxidante (Catalisador)

O catalisador preparado pelo **Método C** (0,5g, $\text{CrO}_{3(\text{aq})}$ /3,0g, sílica) foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Através desta técnica, pode-se obter a composição da mistura oxidante (**Figura 6**).

Na **Figura 6**, tem-se o resultado do espectro elementar, obtido através do MEV, que mostra a composição da mistura oxidante preparada pelo **Método C**.

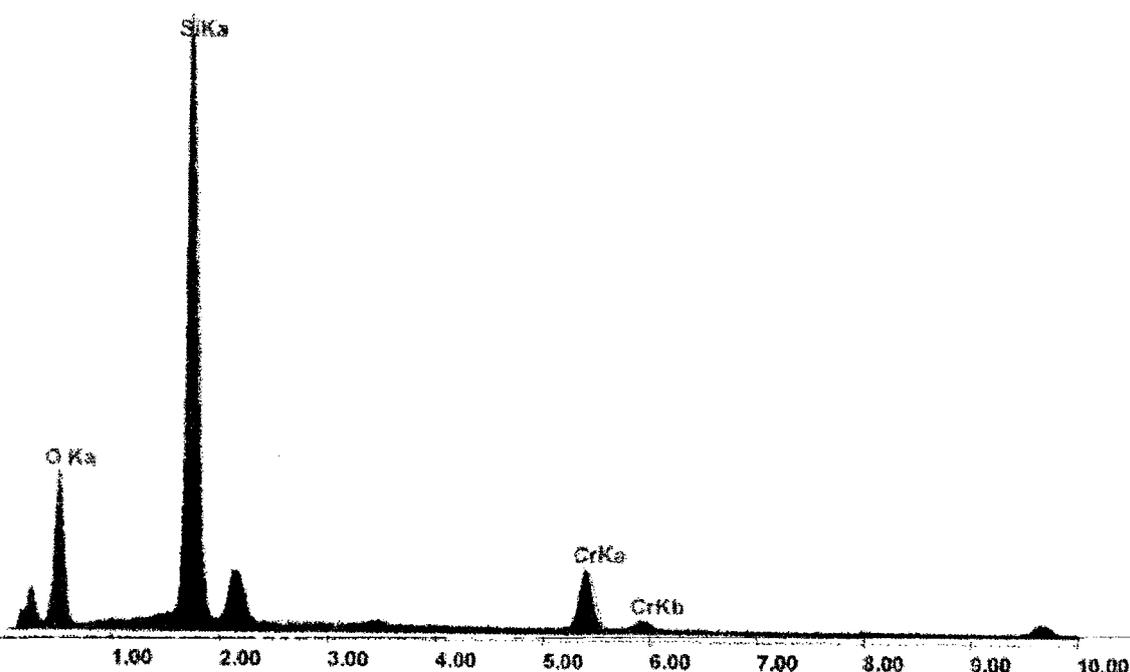


Figura 6- Espectro Elementar do CrO_3 presente na sílica, obtido através do MEV.

Este espectro confirma que o catalisador utilizado (**Método C**) para as reações de oxidação neste trabalho, tem somente a presença do crômio na superfície da sílica, e assim, formam juntos a mistura oxidante (ou catalisador). As percentagens em peso dos elementos presentes são: Si = 47,77%; O = 34,85%; Cr = 17,38%; e as percentagens atômicas são: O = 51,698%; Si = 40,369%; Cr = 7,933%.

3.1.2 Testes Controle para a Oxidação do álcool sec-Fenetílico com Sílica

Testes controle foram realizados com o CrO_3 e H_2CrO_4 sem a sílica, e com a sílica mas sem o agente oxidante, para verificar a eficiência da sílica como suporte nos processos de oxidação. Os rendimentos de **(2)** para estes testes foram determinados por cromatografia gasosa (CG).

Observou-se que na utilização de 0,5g de CrO_3 sem sílica, para a reação mostrada na **Equação 9**, obteve-se o produto com rendimento de 59%. Como pode ser observado na **Tabela 2** (página 28), o rendimento de **(2)** obtido para esta mesma quantidade de óxido de cromo (VI), suportado em sílica, foi de 100%. Na utilização de H_2CrO_4 , sem sílica, o rendimento encontrado de **(2)** foi de 50%.

As reações controle, isto é, utilizando apenas a sílica sem o agente oxidante (CrO_3 , H_2CrO_4), ou com sílica e gotas de H_2SO_4 e HOAc, não formaram a acetofenona **(2)**. Estes resultados estão sumarizados na **Tabela 4**.

Tabela 4- Oxidação do Álcool sec-Fenetílico em Diferentes Condições.

Condições	Rendimento de (2) (%) ^a
0,5g de CrO_3 (sem sílica)	59
0,5g de H_2CrO_4 (sem sílica)	50
Sílica (sem CrO_3)	0
Sílica/ H^+ (sem CrO_3)	0

a) Determinados por CG.

Verificou-se, a partir destes resultados, que a sílica tem um papel fundamental na formação do produto de oxidação **(2)**, com altos rendimentos.

Como pode ser observado no Capítulo I, são várias as vantagens do uso de sílica como suporte. Neste caso, deve-se salientar o papel que ela exerce na adsorção do CrO_3 , melhorando de forma significativa o rendimento do produto final até 100%, dados da **Tabela 2**. Uma hipótese provável é que o agente oxidante adquira uma nova conformação, quando na presença da sílica em relação a este em solução.

3.1.3 Tempo de Estocagem dos Catalisadores

Uma das vantagens do uso de reagentes suportados é que estes podem ser preparados previamente sem perda significativa da atividade. É notável que reagentes com estas propriedades possam ser utilizados em trabalhos sistemáticos e até mesmo preparados em grande escala.^{17,19}

A partir dos resultados acima (itens 3.1.1 e 3.1.2), utilizou-se 0,5g de CrO₃ e 3,0g de sílica, para comparar a eficiência do catalisador após um período de estocagem.

Verificou-se que o catalisador (CrO₃ / SiO₂), preparado pelo **Método C**, pode ser estocado em frasco hermeticamente fechado e protegido da luz, por um período de aproximadamente 7 meses, sem alterar suas propriedades oxidantes, e sem a necessidade de ativar a sílica como é descrito na literatura.¹⁹

Sob estas condições, obteve-se a acetofenona (**2**) com 100% de rendimento (determinado por CG) em 2 horas de reação a 25°C. Os espectros de IV e RMN ¹H confirmam este resultado. Isto é bastante significativo considerando que em trabalhos anteriores o máximo de tempo de estocagem do oxidante em sílica foi de 2 meses.¹⁹

No espectro de IV obtido de (**2**), a principal banda que caracteriza este composto é a deformação axial de C=O em 1684 cm⁻¹. O valor citado na literatura para esta banda é em 1685 cm⁻¹.⁴⁶

A **Figura 7** mostra o espectro de RMN ¹H para a acetofenona. São observados os seguintes picos: 2,59 (s, 3H, -CH₃); 7,44-7,56 (m, 3H, C₆H₅); 7,92-7,97 (t, 2H, C₆H₅) ppm. Estes valores de deslocamentos químicos, bem como a integração, são concordantes com os dados da literatura.⁴⁶

No entanto, é possível observar que existe um pico em 1,25 ppm que pode estar relacionado com alguma impureza presente no produto, e que não é detectada por c.c.d..

O rendimento obtido de (**2**) com o catalisador, recém-preparado, foi também de 100%.

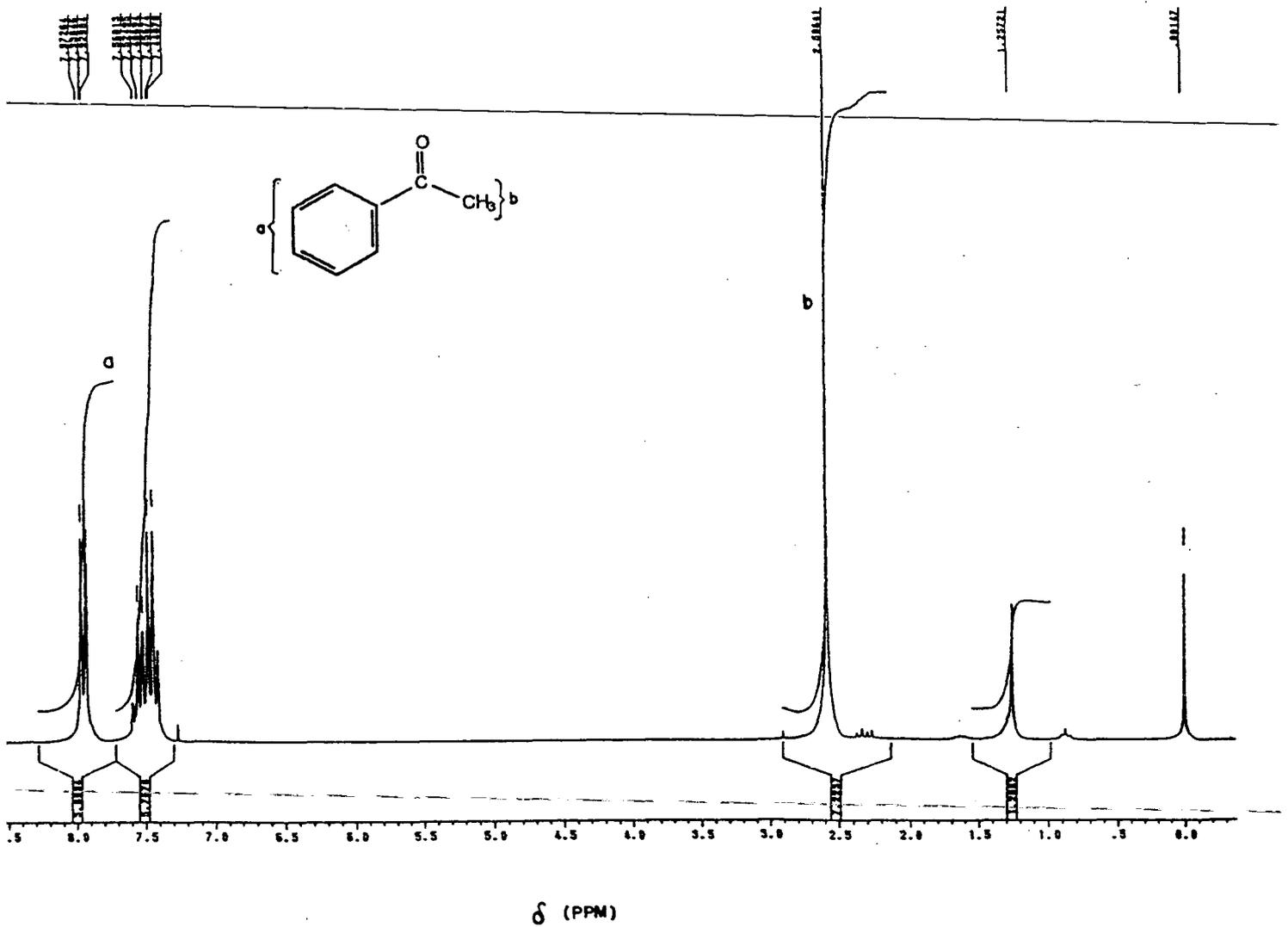
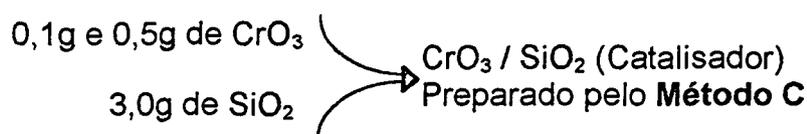
Biblioteca Universitária
UFSC

Figura 7- Espectro de RMN ^1H da acetofenona obtida com catalisador estocado por 7 meses, em CDCl_3 .

3.2 Estudo Comparativo com Sílicas de Várias Granulometrias e Fontes

Para fins comparativos utilizaram-se sílicas de diversas fontes (descritas na parte experimental, página 16). Estas foram testadas para a reação de oxidação do álcool sec-fenetílico (10 mmol) (**1**) com as seguintes condições de reação:



O catalisador preparado foi utilizado para realizar a reação de oxidação "modelo". Após 2 horas de reação a 25°C, foi possível obter informações com relação ao comportamento de sílicas com as diferentes granulometrias.

Uma das sílicas estudadas é a sílica extraída da casca do arroz.¹ Devido ao seu alto teor de sílica (15%), a casca de arroz, que é um rejeito agrícola, torna-se uma ótima opção como fonte de sílica. Outras sílicas também foram de interesse, tais como a sílica gel proveniente de silicato de sódio comercial, que é obtida com diferentes áreas superficiais e propriedades. A sílica funcionalizada com óxido de zircônio (ZrO_2)³², e outras cuja as descrições estão na parte experimental e que tem como especificação SU5, SU8, SC5 e SC8, foram também utilizadas. Os resultados obtidos, em termos de rendimento de produto (**2**) formado, foram comparadas com os da sílica da SIGMA ($\sigma = 501,80 \pm 8,81 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabela 5- Influência de Sílicas de Diferentes Fontes e Granulometria na Oxidação do Álcool sec-Fenetílico.

Sílicas	Área Superficial, σ (m ² /g)	Rend. (%) ^a
Sílica funcionalizada com ZrO ₂	241	45
SC8	335	57
Sílica gel ppt. com HNO ₃	365,26 ± 14,95	65
Sílica extraída da casca do arroz	373,87 ± 1,71	15
Sílica gel ppt. com HCl	398,69 ± 23,08	81
SU8	587,62 ± 7,48	42
Sílica (SIGMA)	501,80 ± 8,81	53
SU5	748,81 ± 7,54	60
SC5	774,99 ± 2,79	59

a) determinado por CG.

Observou-se que ao utilizar 0,5 g de CrO₃ para a reação "modelo", no lugar de 0,1g deste oxidante, obteve-se o produto com 100% de rendimento, independente da área superficial da sílica. Este resultado foi obtido mesmo para as sílicas que tem áreas superficiais inferiores as da comercializada pela Sigma ($\sigma = 501,80 \pm 8,81$ m²/g), como é caso da sílica funcionalizada com ZrO₂ ($\sigma = 241,00$ m²/g), cuja área é praticamente a metade da área da sílica da SIGMA. Portanto, pode-se verificar que a quantidade de agente oxidante (CrO₃) utilizado neste caso, 0,5g, é suficiente para oxidar completamente o álcool sec-fenetílico (1).

Os dados da Tabela 5 foram obtidos utilizando-se apenas 0,1g do oxidante (CrO₃) com as diversas sílicas descritas acima. Esta quantidade de oxidante foi empregada no estudo demonstrado na Tabela 2, onde pode-se observar que com 0,1g de CrO₃, suportado na sílica gel (SIGMA), obteve-se o

menor rendimento(53%) para a formação do produto (2). O intuito de utilizar esta quantidade de agente oxidante foi para se obter uma comparação mais efetiva, dos rendimentos, com sílicas de áreas superficiais bastante distintas.

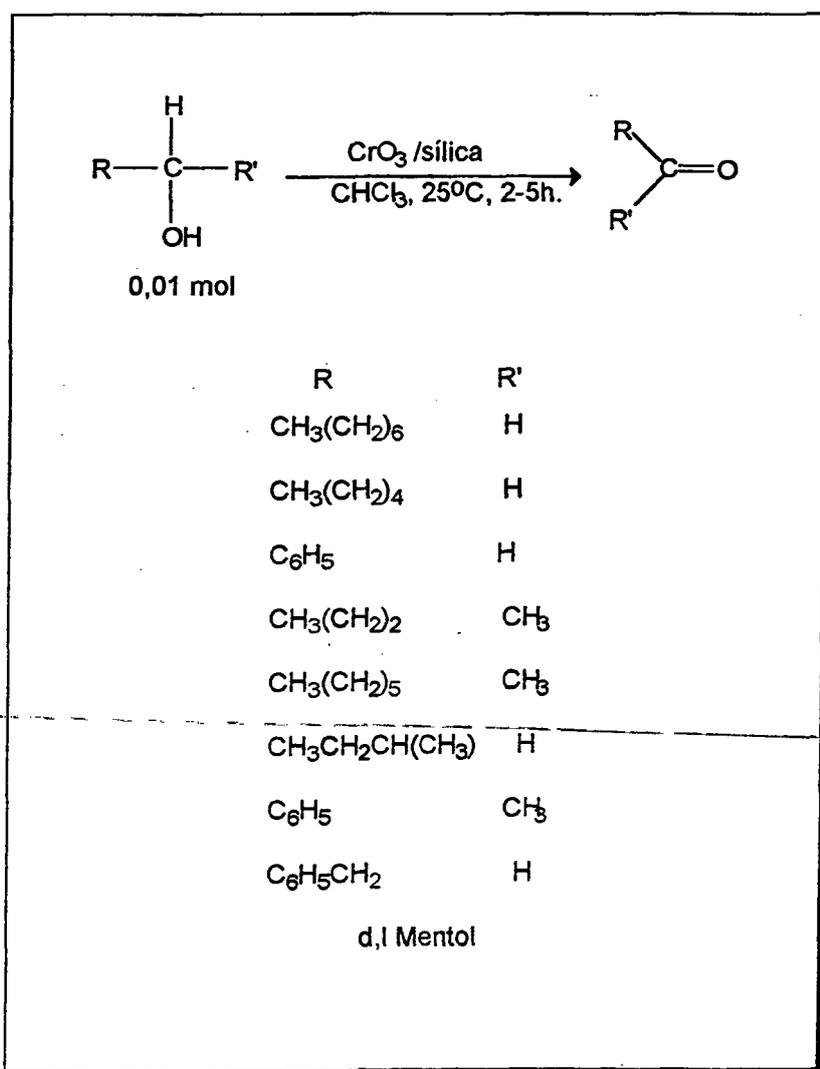
Analisando os dados da **Tabela 5**, não se observa uma relação direta da área superficial com os rendimentos obtidos, ou seja, quanto maior a área superficial esperar-se-ia um maior rendimento. Uma das possíveis explicações é que a quantidade de álcool oxidado (1×10^{-3} mol) foi bastante pequena, o que facilita a perda de produto na filtração e mudanças de frascos. Outra hipótese seria a retenção do produto obtido da oxidação na sílica. Esta retenção é muito mais provável que em outras reações onde utilizou-se uma maior quantidade de CrO_3 (0,5g). Neste caso, a sílica ainda se encontra com muitos centros ativos, pois só ocorreu a adsorção de 0,1g de óxido de cromo (VI), em sua superfície.

Estudos futuros deverão ser realizados, para elucidar os outros fatores que influenciam na obtenção dos respectivos produtos. Deve-se efetuar ainda uma investigação mais detalhada com relação a provável retenção de reagentes e produtos na sílica, bem como utilizar quantidades maiores de álcool, além de diferentes quantidades de CrO_3 , mantendo-se fixa a quantidade de sílica.

3.3 Reações de Oxidação de Álcoois Primários e Secundários

O uso de reagentes adsorvidos em suportes sólidos inorgânicos é uma área de investigação permanente e atual em síntese orgânica, que utiliza métodos alternativos para as reações clássicas. Apesar da utilização de ácido crômico (H_2CrO_4) e óxido de cromo (VI) (CrO_3), adsorvido em sílica, já ter sido descrita para a oxidação de compostos hidroxila a compostos carbonílicos^{16,19}, os exemplos citados são relativamente poucos e a metodologia ainda não foi totalmente explorada. Cada pesquisador utiliza diferentes formas para preparar o catalisador, e várias maneiras de realizar a reação.^{15,16,19} Por exemplo, o catalisador pode ser empregado tanto no empacotamento de uma coluna cromatográfica como em solução com agitação magnética.¹⁵

Em contribuição aos estudos envolvendo agentes oxidantes suportados em sílica, foram efetuadas reações de oxidação de diversos álcoois primários, secundários e insaturados, verificando-se a eficiência do oxidante neste suporte. As reações estão representadas na **Equação 10**.



Eq. 10

3.3.1 Reações de Oxidação de Álcoois Primários e Secundários - Método C.

Na literatura encontra-se descrito a utilização de sílica como suporte e catalisador de reações de oxidação de álcoois primários e secundário como sendo uma reação bastante seletiva.¹⁹

Neste trabalho utilizaram-se condições bastante distintas de oxidação, dependendo da estrutura do álcool oxidado. Parâmetros tais como, tempo de reação e quantidade de catalisador devem ser estudadas para cada álcool em particular, dependendo de sua estrutura molecular, para que se tenha o produto com máximo rendimento.

Como neste trabalho não foi possível o estudo em particular de cada álcool oxidado, observou-se que a otimização de condições experimentais efetuada para a reação de oxidação do álcool sec-fenetílico (ver item 3.1) pode ser utilizada para os outros álcoois. Mas como o objetivo neste caso é obter os produtos de oxidação com os melhores rendimentos possíveis, aumentou-se a quantidade de álcool a ser oxidado (0,01mol) para facilitar o trabalho, e também, para diminuir os erros experimentais por perda de reagente e/ou produto. Conseqüentemente aumentou-se a quantidade de agente oxidante (CrO_3 , 0,5g) utilizado para a preparação do catalisador. Todo catalisador preparado (0,5g de CrO_3 (aq.) em 3,0g de sílica) foi adicionado ao meio reacional.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (ccd) até o desaparecimento do reagente. Caso isto não tenha ocorrido até um período de três horas de reação, adicionou-se mais catalisador (CrO_3 /sílica, 2,0g) e para alguns álcoois obteve-se os produtos com bons rendimentos.

Para os álcoois secundários, utilizou-se CHCl_3 como solvente, e as reações foram efetuadas a 25°C , e com bons rendimentos. A Tabela 6 mostra os dados de rendimento (%), R_f e da frequência de estiramento do grupo carbonila, na região do IV das correspondentes cetonas. Para fins comparativos, são também descritos os valores teóricos da frequência de estiramento das cetonas obtidas, por esta metodologia.

Tabela 6- Dados Analíticos e Espectroscópicos para os Álcoois Secundários Oxidados, Utilizando o Catalisador Preparado pelo **Método C**.

Álcool	Rendimentos (%) ^a	Rf [*]	ν (C=O), cm ⁻¹ (exp. / teórico)
2-Pentanol	62 (2) ^b	0,61	1710 / 1712 ⁴⁷
2-Octanol	98 (2,5) ^b	0,66	1714 / 1710 ⁴⁷
Ciclohexanol	70 (5) ^b	0,53	1712 / 1712 ⁴⁷
Benzidrol	50 (2) ^b	0,50	1660 / 1670 ⁴⁷
d,l-Mentol	100 (5) ^b	0,55	1710 / 1700 ⁴⁸
Álcool sec-Feniletílico	100 (2) ^b	0,51	1684 / 1685 ⁴⁶

a) Determinado por massa do produto formado.

b) Tempo de reação (hs)

*Eluente: CHCl₃

Verifica-se através da **Tabela 6**, que álcoois secundários podem ser oxidados às correspondentes cetonas, em condições suaves de reação (temperatura ambiente e agitação magnética). O tempo de reação depende da

estrutura do composto carbonílico, variando de 2-5 horas (dados mostrados na Tabela 6).

A **Figura 8** mostra o espectro de infravermelho para a d,l-mentona, obtida a partir da oxidação do d,l-mentol sob as condições experimentais mostradas no item 3.3.1. As principais bandas observadas e que caracterizam o composto são: 2954- 2870 (ν_{C-H}) e 1710 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1} . Este espectro de IV é concordante com o encontrado na literatura.⁴⁸

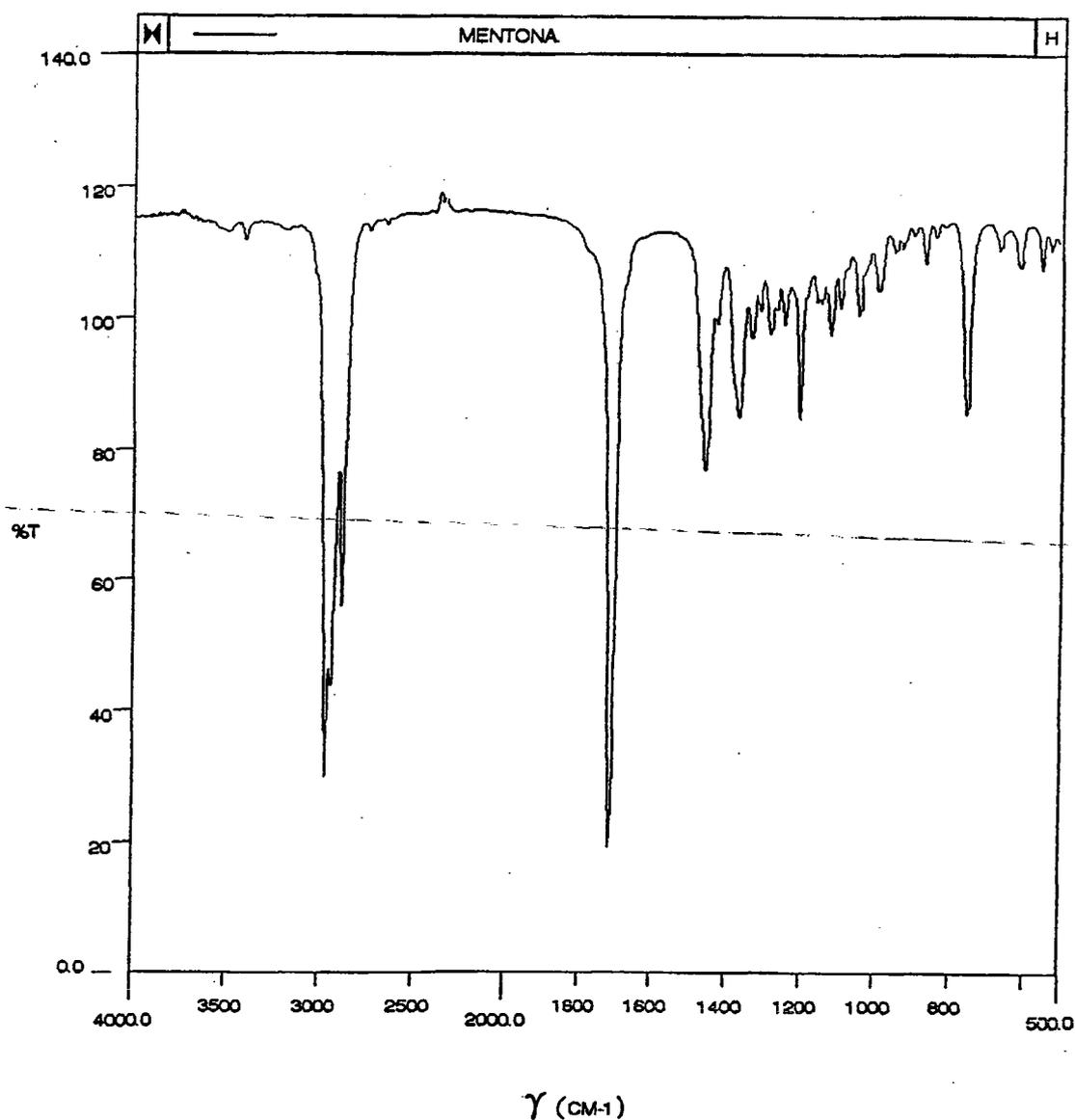
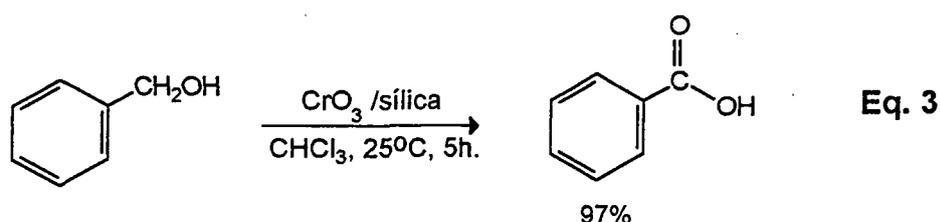


Figura 8- Espectro de infravermelho obtido para a Mentona, em filme.

Para os álcoois primários, os resultados têm que ser analisados para cada caso em particular, como segue abaixo.

Foi estudada a oxidação dos álcoois benzílicos, 2-metil 1-butanol, cinâmico e 1-octanol.

A oxidação do álcool benzílico, com as condições experimentais descritas no Capítulo II, fornece como produto final o ácido benzóico que foi caracterizado por ponto de fusão e IV. (Equação 3)



Nas três primeiras horas de oxidação do álcool benzílico, pode-se verificar por c.c.d. a formação do benzaldeído, bem como, a presença do álcool benzílico ainda não oxidado. Através do espectro de infravermelho (IV), obtido após este tempo de reação, pode-se observar as principais bandas que caracterizam estes compostos, em: 1700 (ν C=O) e 3394 (ν O-H) cm^{-1} .

A **Figura 9** apresenta o espectro de RMN ^1H , onde são observados os seguintes picos: 1,86 (s, OH); 4,68 (s, -CH₂-); 7,25 - 7,90 (m, 2(C₆H₅)); 10,00 (s, -COH) ppm. Portanto, pode-se confirmar também através da espectroscopia de RMN ^1H , a presença no meio reacional do benzaldeído e do álcool benzílico, nestas primeiras duas horas de reação.

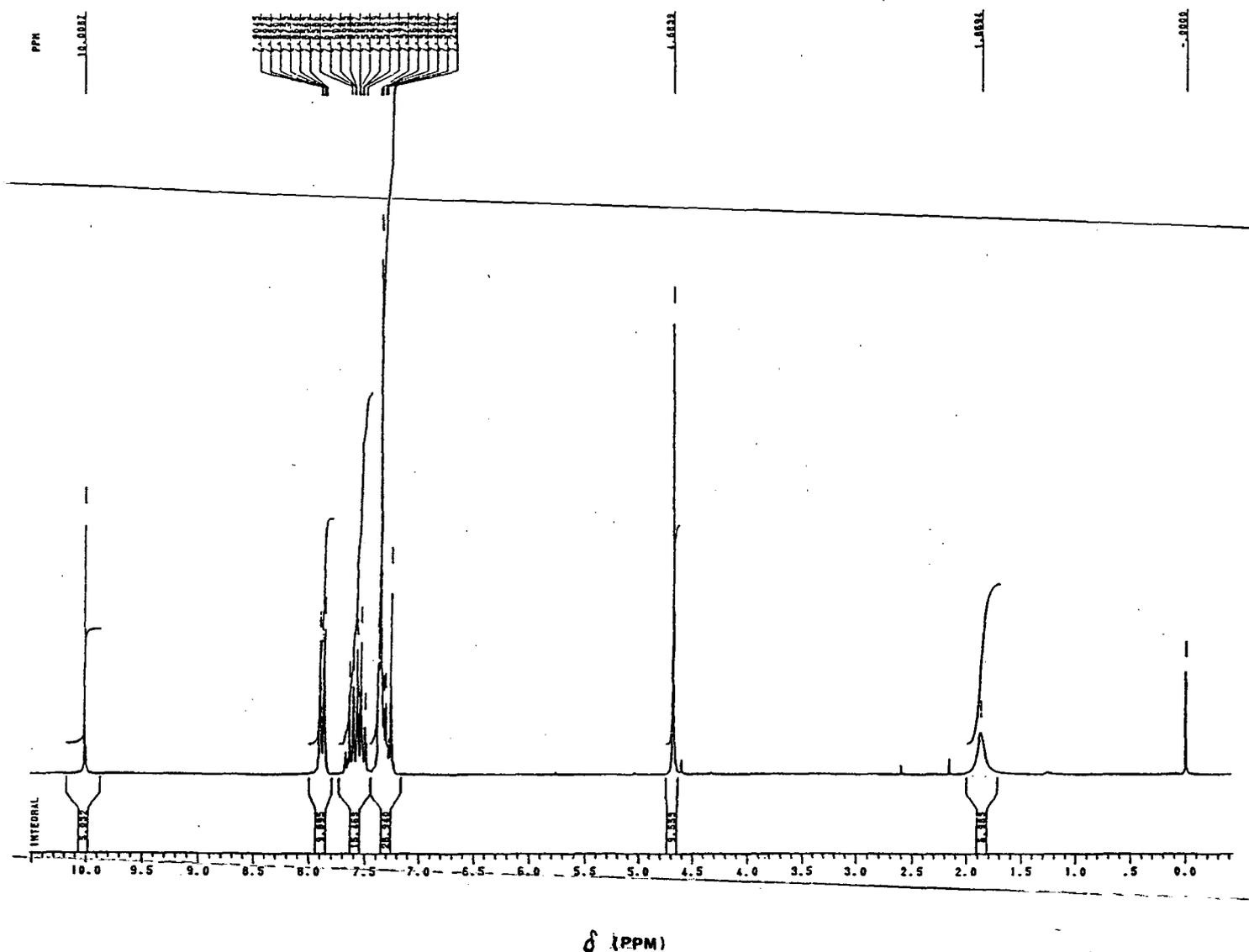


Figura 9- Espectro de RMN ^1H obtido para o produto da reação de oxidação do álcool benzílico após 2 horas de reação, em CDCl_3 .

A seguir, adicionou-se ao meio reacional mais agente oxidante (2,0g), e a reação prosseguiu por mais duas horas, sempre acompanhada por cromatografia de camada delgada (ccd).

Após cinco horas de reação, verificou-se por ccd, a presença de uma única mancha. Evaporando o solvente constatou-se que o produto da reação era um sólido, ou seja, o ácido benzóico, cujo o rendimento foi de 97% (determinado por

massa). O ponto de fusão encontrado para este produto foi de 119 -120°C (Lit.⁴⁹: 121-123°C).

O espectro de infravermelho obtido (*Figura 10*), foi idêntico ao espectro de IV encontrado na literatura para o ácido benzóico.⁴⁷

A *Figura 10* apresenta o espectro de IV do ácido benzóico. As principais bandas que caracterizam este composto são: 3070 - 2558 (ν O-H) e 1690 (ν C=O).

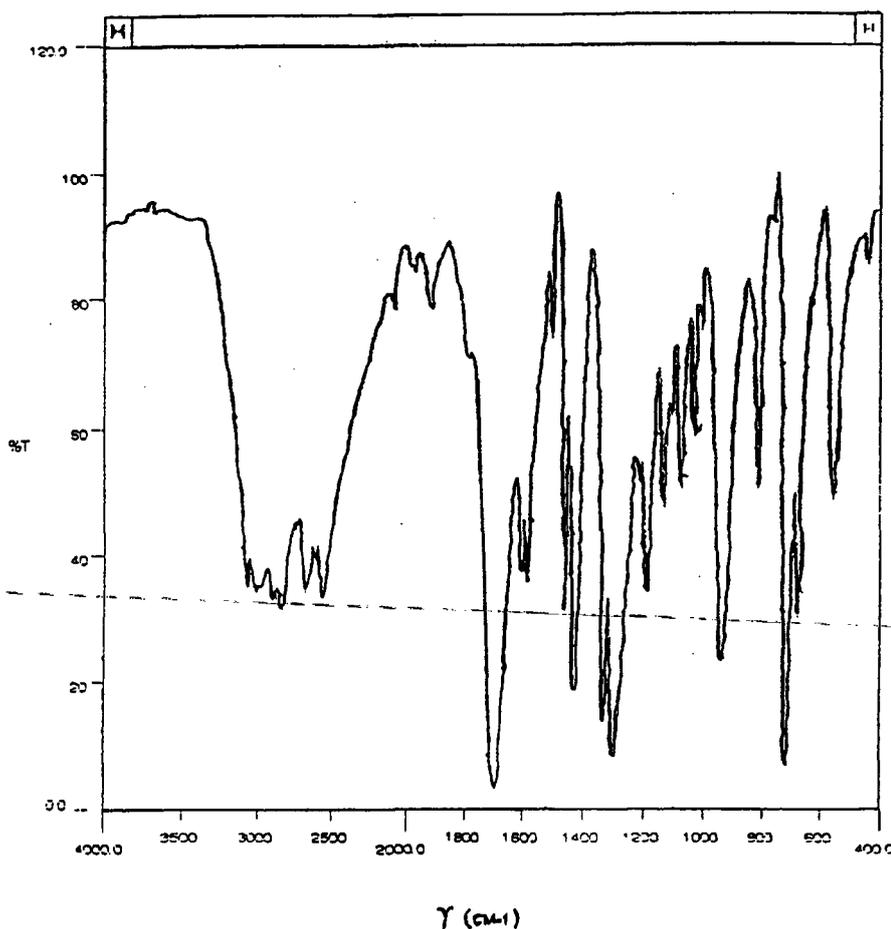
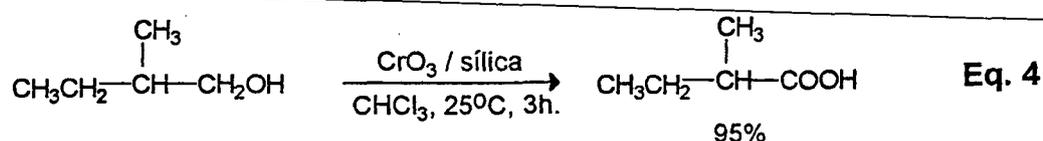


Figura 10- Espectro na região do IV obtido do ácido benzóico, após 5 horas de reação em pastilha de KBr.

O 2-metil-1-butanol, quando oxidado, também forma o correspondente ácido (*Equação 4*). A reação ocorreu em três horas, e foi sempre acompanhada por cromatografia de camada delgada (ccd), para observar o desaparecimento do

reagente e a formação do respectivo produto da oxidação. Para este caso não foi observado por cromatografia de camada delgada (ccd, eluente: CHCl_3), a formação de aldeído, e sim apenas uma mancha ($R_f = 0,65$) que corresponde ao ácido 2-metil butanóico.



Na **Figura 11** pode-se observar o espectro de RMN ^1H do produto obtido para a reação de oxidação do 2-metil 1-butanol. Os picos correspondentes ao ácido são observados em: 0,90-0,98 (t, 3H, CH_3CH_2-); 1,14-1,19 (d, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$); 1,46-1,71 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-$); 2,3-2,4 (sext., 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$); 9,8-10,3 (s, 1H, $-\text{COOH}$) ppm.

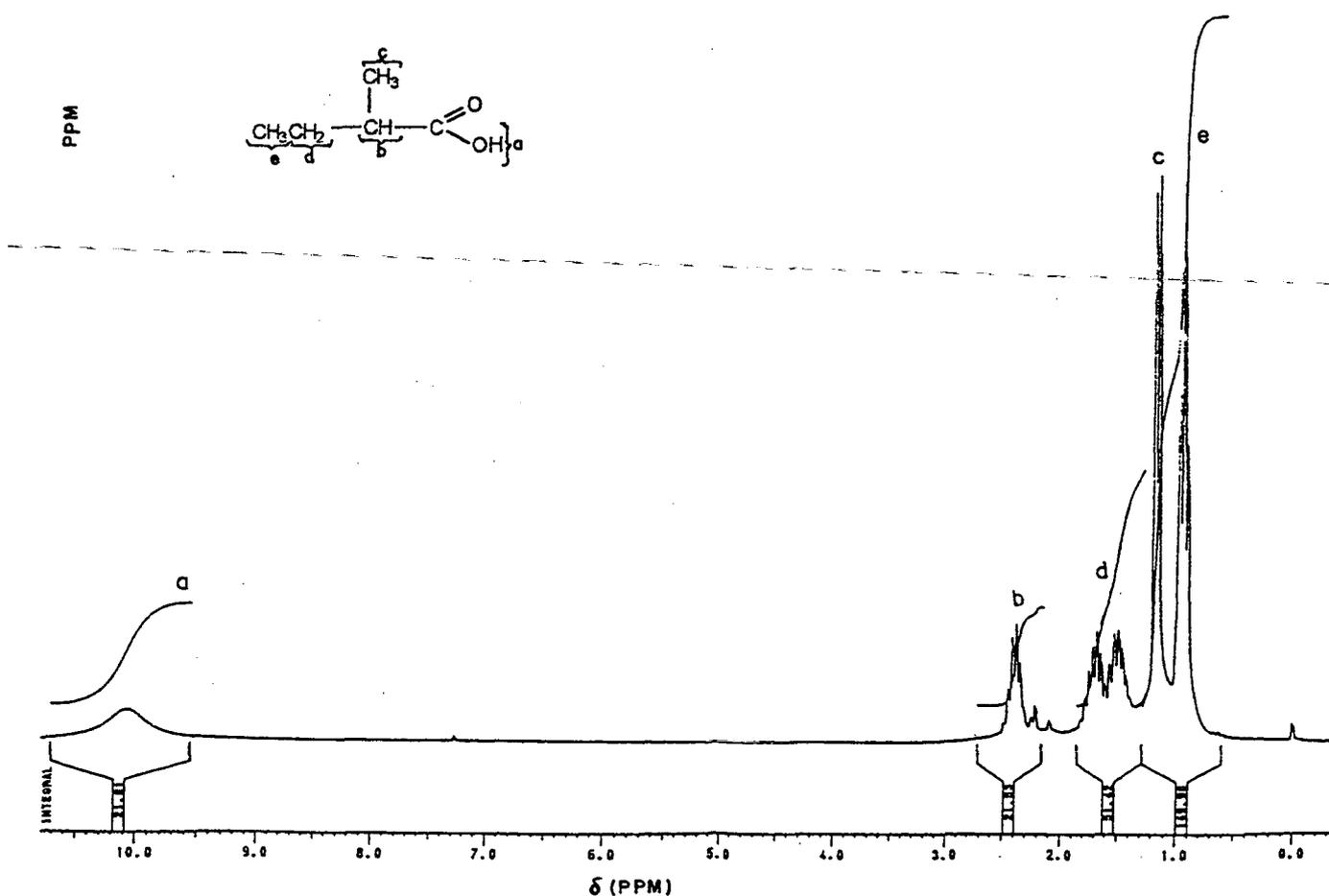
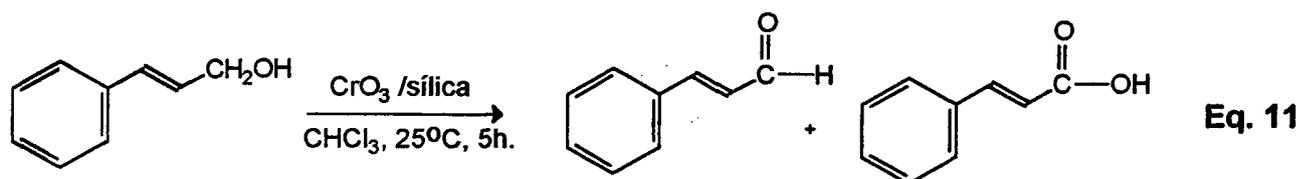


Figura 11- Espectro de RMN ^1H obtido para o 2-metil butanóico, em CDCl_3 .

Para o álcool cinâmico, não ocorreu uma reação de oxidação seletiva, obtendo-se uma mistura de ácidos e aldeídos, juntamente com o álcool não oxidado, (ver **Equação 11**). A reação foi acompanhada por ccd. Depois de 3 horas de reação, observou-se a presença de três manchas na placa de ccd onde o eluente foi CHCl_3 (R_f : 0,46, 0,22, 0,06), sendo que correspondiam ao álcool, ácido e aldeído, por comparação com padrões. Adicionou-se então mais 2,0g de catalisador na reação, e após cinco horas ainda se verificou a presença das três manchas.



Eq. 11

Na **Figura 12** observa-se o espectro de RMN ^1H , onde os picos que caracterizam os três compostos são em: 1,8-2,2 ppm um singlete alargado, proveniente do próton da hidroxila do álcool cinâmico; em 4,2-4,3 ppm tem-se um dublete correspondente aos prótons do CH_2 vizinho a hidroxila ($-\text{CH}_2\text{OH}$); em 6,2-6,9 ppm são observados os picos que caracterizam a dupla $-\text{CH}=\text{CH}-$; em 7,25-7,39 ppm observa-se um multiplete correspondente aos anéis aromáticos benzal (C_6H_5); em 9,6-9,65 um dublete que caracteriza a função aldeídica, ($-\text{COH}$); e em 10,0 ppm um singlete correspondente ao grupo ácido ($-\text{COOH}$). Estes valores de deslocamentos químicos são concordantes com os encontrados na literatura, para cada um dos três compostos (álcool cinâmico, cinamaldeído e ácido cinâmico).⁴⁷ Um outro fator importante, é que não foi evidenciado nenhuma mudança na insaturação da molécula.

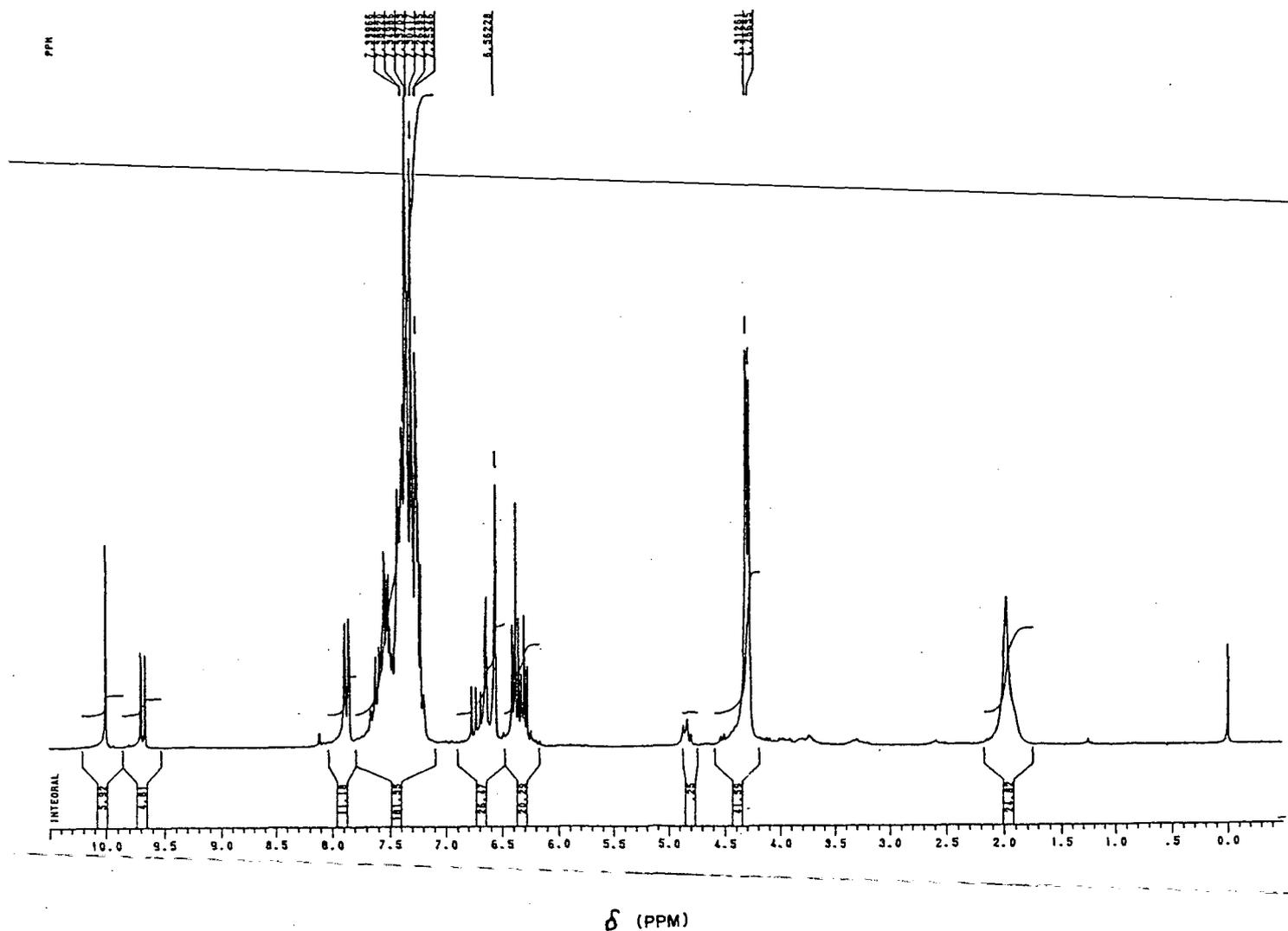
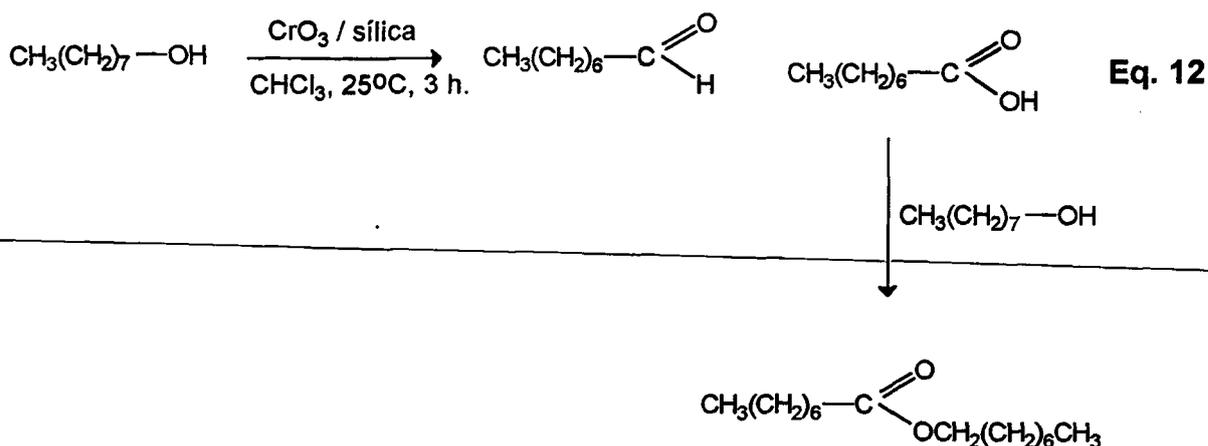


Figura 12- Espectro de RMN¹H obtido para os produtos da reação de oxidação do álcool cinâmico, em CDCl₃.

Para a oxidação do 1-octanol, obteve-se evidências da formação de éster e aldeído, tanto pelo acompanhamento da reação por ccd, como também pelo aparecimento no espectro de RMN ¹H dos picos característicos destes compostos (Equação 12).



Após três horas de reação, obteve-se o espectro de RMN ^1H dos produtos da reação, que é mostrado na **Figura 13**.

O ácido formado não é detectado no espectro de RMN ^1H , pois ele é imediatamente consumido para realizar a reação de esterificação com o álcool que ainda não se oxidou.

Na **Figura 13** observa-se os seguintes picos: 9,74 ppm um singlete correspondente a função aldeídica (COH); 4,42-4,48 ppm um triplete proveniente da hidroxila do álcool; 4,01-4,08 ppm um triplete correspondente ao CH_2 ligado ao oxigênio do éster formado ($-\text{CH}_2\text{O}-$); em 3,57-3,64 ppm tem-se um triplete do CH_2 vizinho a hidroxila do álcool ($-\text{CH}_2\text{OH}$). Os outros picos que aparecem neste espectro de RMN ^1H , correspondem aos prótons dos três compostos (1-octanol, 1-octanal e o octanoato de 1-octila) presentes na mistura reacional.

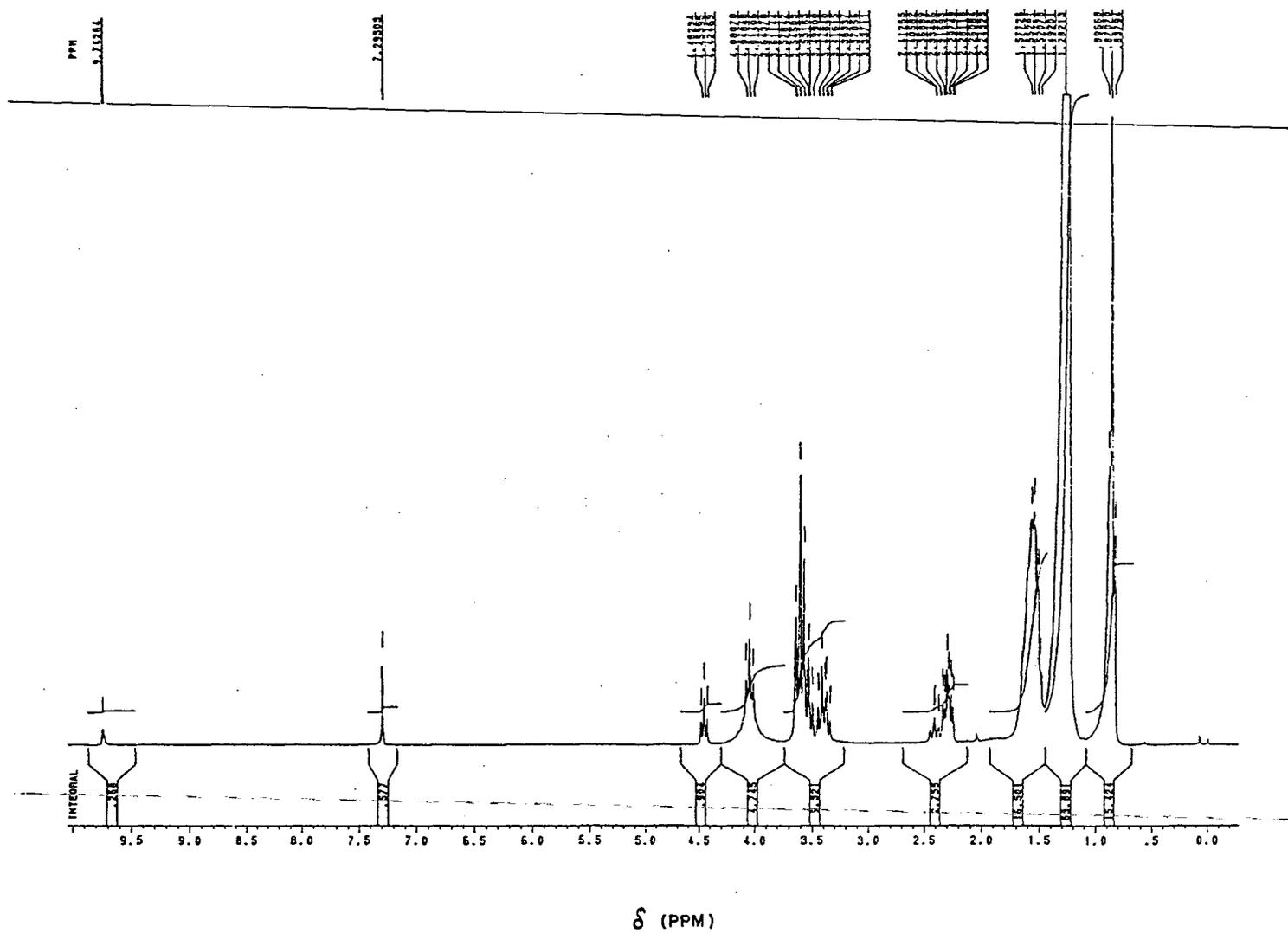


Figura 13- Espectro de RMN ^1H obtido para os produtos da reação de oxidação do 1-octanol, em acetona- d_6 .

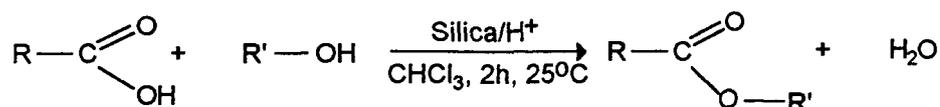
3.4 Reações de Esterificação com Ácido Carboxílico Suportado em Sílica.

Após constatar que, em alguns casos, as reações de oxidação de álcoois primários não ocorrem com a seletividade esperada, obtendo-se não apenas os produtos da oxidação, aldeídos ou ácidos, mas também os ésteres provenientes da reação do ácido carboxílico formado e o álcool remanescente que está no meio reacional que ainda não foi oxidado, surgiu a proposta de estudar a eficiência da sílica como suporte ácido para reações de esterificação.

Conforme descrito na introdução, espécies ácidas ou básicas podem ser adsorvida em sílica ou alumina, gerando catalisadores mais efetivos para a obtenção de uma variedade de compostos orgânicos.²⁰

Estudou-se uma alternativa simples para a esterificação clássica de Schotten - Baumann que utilizava via indireta através do cloreto de acila, pelo fato que ambas as operações, obtenção do cloreto de acila a partir do ácido e preparação do éster, a partir do cloreto de acila, serem essencialmente irreversíveis. O ácido carboxílico quando previamente adsorvido em sílica gel, pode ser utilizado para reações que ocorrem irreversivelmente, a temperatura ambiente, com um álcool para formar o correspondente éster com altos rendimentos (**Equação 13**).

O ácido carboxílico, com algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado, é adsorvido na sílica (ver parte experimental, página 22), e a mistura sólida é seca em uma corrente de ar até a formação de um pó, o qual pode ser estocado por meses em um frasco hermeticamente fechado, sem decomposição ou perda da atividade do mesmo.



Eq. 13

R = CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CF₃, CH₂Cl, CH₂Br, CCl₃, CF₃, CH(Br)(CH₂)₂Cl
CH(Br)(CH₂)₃CH₃

R' = CH₂CH₃, CH₂(CH₂)₂CH₃, CH(CH₃)CH₂CH₃, CH₂(CH₂)₃CH₃, CH(CH₃)(CH₂)₂
CH(CH₃)(CH₂)₅CH₃, CH₂(CH₂)₉CH₃, CH₂CH(CH₃)₂, (CH₂)₂CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃
CH₂Ar, CH₂CH₂Ar, CH(Ar)CH₃, d,l Mentila.

O procedimento acima, foi utilizado para a acilação de diversos álcoois. Foram estudadas reações de esterificação de álcoois primários, secundários e terciários com ácidos alifáticos de cadeia curta e α -haloácidos. As reações foram efetuadas sob condições suaves (agitação magnética, 25°C) e em CHCl₃ como solvente.

As Tabelas 7,8,9,10,11,12,13,14 apresentam dados analíticos e espectroscópicos para as reações de esterificação, que estão representadas mais especificamente nas equações de 14 à 22.

As caracterizações dos ésteres formados, foram realizadas por métodos espectroscópicos de IV e RMN ¹H bem como análises de índice de refração e CHN. A pureza dos mesmos foi comprovada por cromatografia de camada delgada (ccd) e gasosa, quando necessário.

Este método é restrito para ácidos alifáticos de cadeias curtas. Tentativas de reagir o ácido mirístico, (CH₃(CH₂)₁₂COOH), suportado em sílica com alguns álcoois falhou, presumivelmente porque ácidos mais lipofílicos não são

adsorvidos no suporte sólido. Esta observação, e o fato desta reação não ser reversível indica um processo que acontece na superfície do catalisador sólido. O ácido e o álcool, ambos adsorvidos na superfície polar da SiO_2 , formam ésteres que são menos polares, e retornam para a fase clorofórmica de menor polaridade. Isto é, a provável retenção de água formada pela sílica acidificada desloca o equilíbrio da reação para a formação do produto, em um processo essencialmente irreversível.²⁰

O fato que a sílica como suporte é essencial para as reações de esterificação, está de acordo com estas descrições. Testes em branco foram realizados em condições similares na ausência de sílica acidificada, e não foram observadas a formação de produtos. Por exemplo, não houve a formação de éster quando ácido acético e 2-octanol foram misturados na ausência de sílica, mesmo se gotas de ácido sulfúrico concentrado forem adicionadas ao meio. O uso de sílica gel sem a adição de gotas de H_2SO_4 também não leva a formação do produto esperado.

A **Equação 14** mostra os ésteres derivados do ácido acético que foram obtidos por esta metodologia.

Os resultados obtidos estão mostrados na **Tabela 7**.

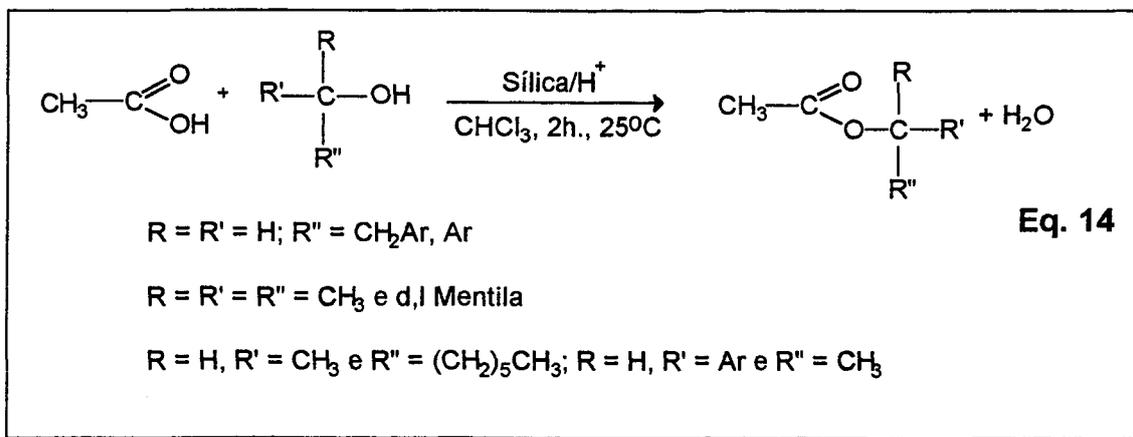


Tabela 7- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido acético suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C .

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf ^a	n_D^{20}	I.V.,c=O (cm^{-1}) ^b	Análise elementar (CHN). teórico/encontrado
2- Octanol	84	0,62	1,4121 1,4146(lit ³⁷)	1740	%C:69,77 / 71,85 %H:11,63 / 15,22
terc.Butanol	80	0,70	1,3780 1,3870(lit ³⁷)	1734	—
Benzidrol	90	0,50	1,5254 1,5232(lit ³⁷)	1742	%C:72,00 / 68,01 %H:6,67 / 6,76
1-Feniletanol	88	0,48	1,4980 1,5003(lit ³⁸)	1738	—
2-Feniletanol	84	0,50	1,5182 1,5171(lit ³⁷)	1740	%C:73,17 / 87,33 %H:7,32 / 10,20
d,l Mentol	81	0,58	1,4540 1,4470(lit ³⁷)	1380	%C:72,72 / 66,05 %H:11,11 / 11,22

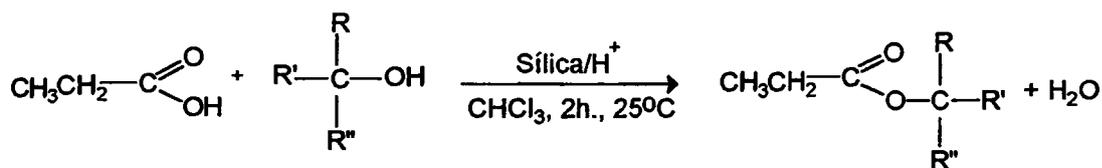
*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

A Equação 15 mostra os ésteres derivados do ácido propanóico que foram obtidos por esta metodologia.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 8.



Eq. 15

R = R' = H; R'' = (CH₂)₉CH₃R = R' = R'' = CH₃ e d,l Mentila

Tabela 8- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de dois álcoois com o ácido propanóico suportado em sílica em CHCl₃ como solvente, a 25°C.

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf [*]	n _D ²⁰	I.V.,C=O (cm ⁻¹) ^b	Análise elementar (CHN). teórico/encontrado
1-Undecanol	83	0,56	1,42730 1,42696(lit. ³⁹)	1752	%C: 73,68 / 72,12 %H: 12,28 / 13,08
d,l Mentol	64	0,58	1,6796 -	1734	%C: 73,58 / 72,87 %H: 11,32 / 11,49

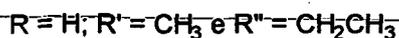
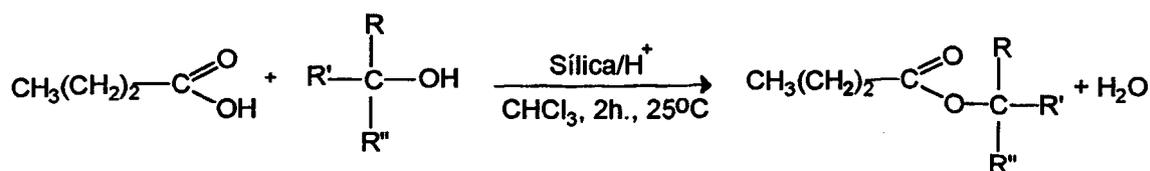
*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

Na **Equação 16** observam-se os ésteres derivados do ácido butanóico, utilizando-se a metodologia acima descrita.

Os resultados obtidos estão mostrados na **Tabela 9**.



Eq. 16

Tabela 9- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de dois álcoois com o ácido butanóico suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C .

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf*	n _D ²⁰	I.V.,c=O (cm ⁻¹) ^b	Análise elementar (CHN). teórico/encontrado
2-Butanol	76	0,54	1,4032 1,4019(lit. ⁴⁰)	1732	%C:66,67 / 57,79 %H:11,11 / 10,03
terc. Butanol	70	0,78	1,4028 1,4007(lit. ³⁷)	1734	%C:66,67 / 61,01 %H:11,11 / 10,34

*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

Os dados das Tabelas 7, 8 e 9 mostram que álcoois primários, secundários e terciários podem ser esterificados aos correspondentes ésteres em condições suaves de reação (temperatura ambiente 25°C e agitação magnética), obtendo-se os produtos com bons rendimentos. O tempo de reação depende da estrutura do álcool, variando de 2-5 horas.

Sabe-se, através da literatura, que a presença de grupos volumosos na proximidade do sítio da reação, seja no álcool ou no ácido, dificultam a formação de ésteres. Álcoois terciários, por exemplo, reagem lentamente em esterificação via catálise ácida. Estes álcoois geralmente sofrem uma reação de eliminação no lugar de uma substituição nucleofílica via catálise ácida.⁵⁰ Observa-se nas tabelas acima, que os álcoois secundários e terciários que normalmente são difíceis de serem esterificados, formaram os correspondentes ésteres com bons rendimentos, evidenciando mais uma vez a eficiência do método empregado.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (ccd), observando-se a formação de um grupo cromóforo, que é provavelmente devido a presença do composto carbonílico, ou seja o éster (revelação com I_2). Os produtos também foram analisados por IV e RMN 1H . Os valores de estiramento do grupo carbonila característico de ésteres alquílicos são mostrados nas Tabelas 7,8, e 9, além dos dados de índice de refração e análise elementar.

Como exemplo, a **Figura 14** mostra o espectro de infravermelho do propionato de 1-undecila, que foi obtido através da reação de esterificação do 1-undecanol com ácido propiônico suportado em sílica. São observadas as seguintes bandas: 1752, ($\nu C=O$) e 2943, 2973, ($\nu C-H$) cm^{-1} . O espectro de IV obtido para este composto concorda com o da literatura, comprovando a obtenção deste produto.⁴⁷

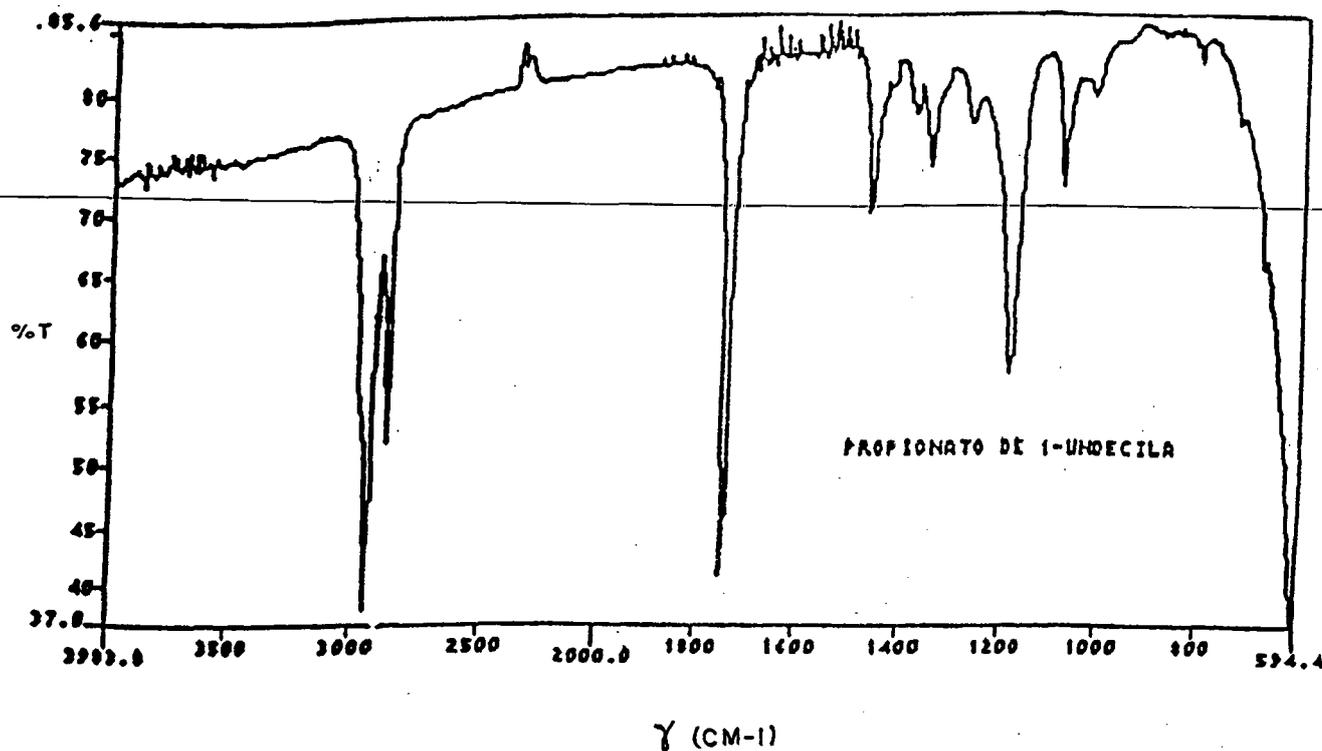


Figura 14- Espectro de infravermelho do propionato de 1-undecila em filme, cela de NaCl.

No espectro de IV do acetato de 1-feniletila, observam-se as seguintes bandas: 1738, ($\gamma\text{C}=\text{O}$) e 3026, 2958 ($\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{AR}}$), cm^{-1} .

A *Figura 15* mostra os espectros de RMN ^1H para o acetato de 2-feniletila. São observados os seguintes picos: 2,02-2,03 (d, 3H, $-\text{CH}_3$); 2,9-2,97 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 4,2-4,3 (t, 1H, $-\text{OCH}_2-$); 7,2-7,3 (m, 5H, C_6H_5) ppm.

Através dos espectros de IV e RMN ^1H , e da análise de índice de refração, pode-se ter certeza que o produto obtido é realmente o acetato de 1-feniletila (Tabela 7).

A *Figura 16* mostra o espectro de RMN ^1H do butirato de terc-butila. Os sinais característicos do grupo t-butila aparecem como um singlete, equivalente a 9H, em 1,38-1,436 ppm. Os outros picos são observados em: 0,88-0,96 (t, 3H, CH_3CH_2-); 1,48-1,65 (sext., 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 2,14-2,21 (t, 2H,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -) ppm. O pico em 7,28 ppm é correspondente ao CDCl_3 , que é o solvente utilizado.

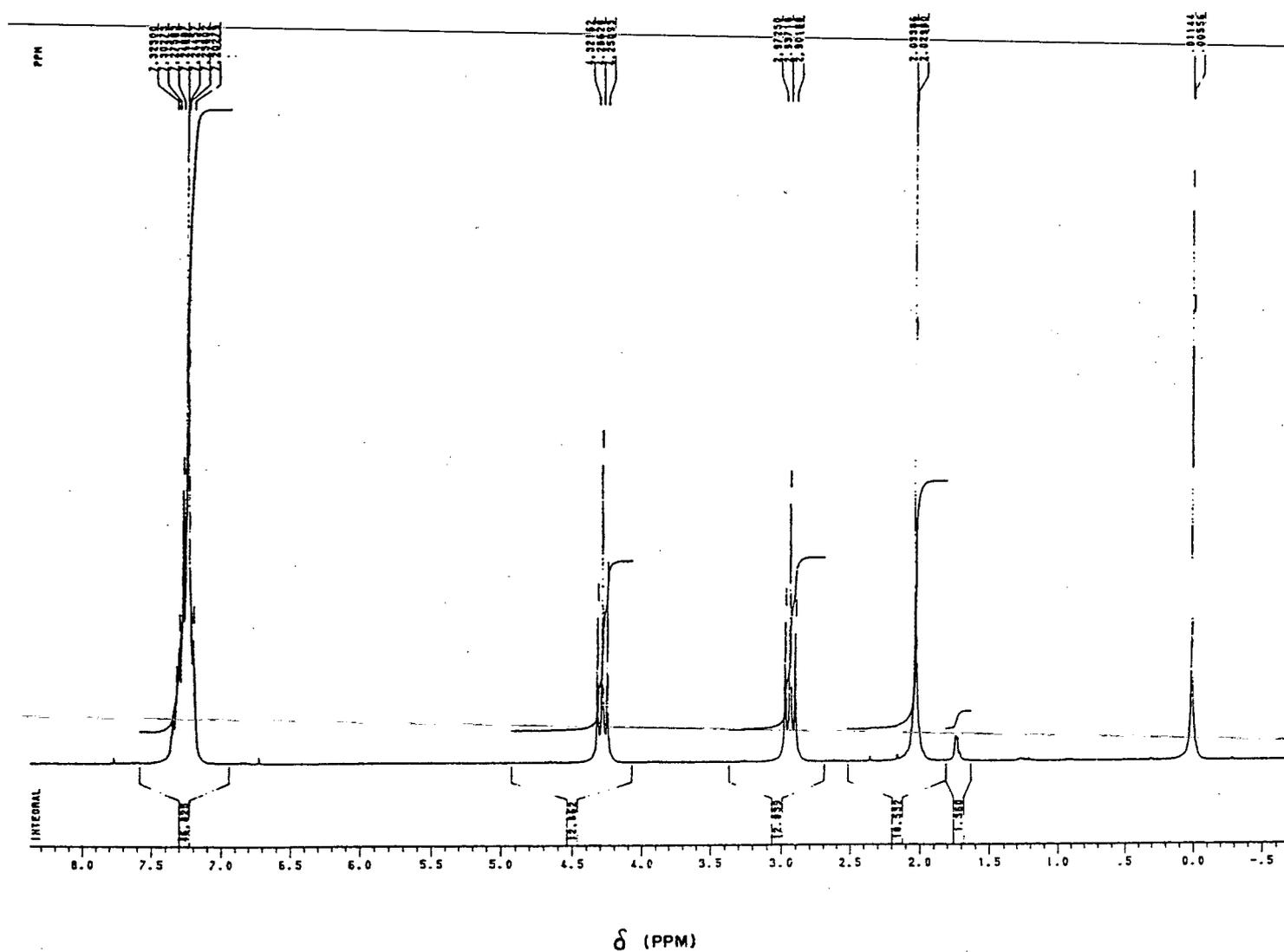


Figura 15- Espectro de RMN ^1H (200MHz) do acetato de 2-feniletila, em CDCl_3 .

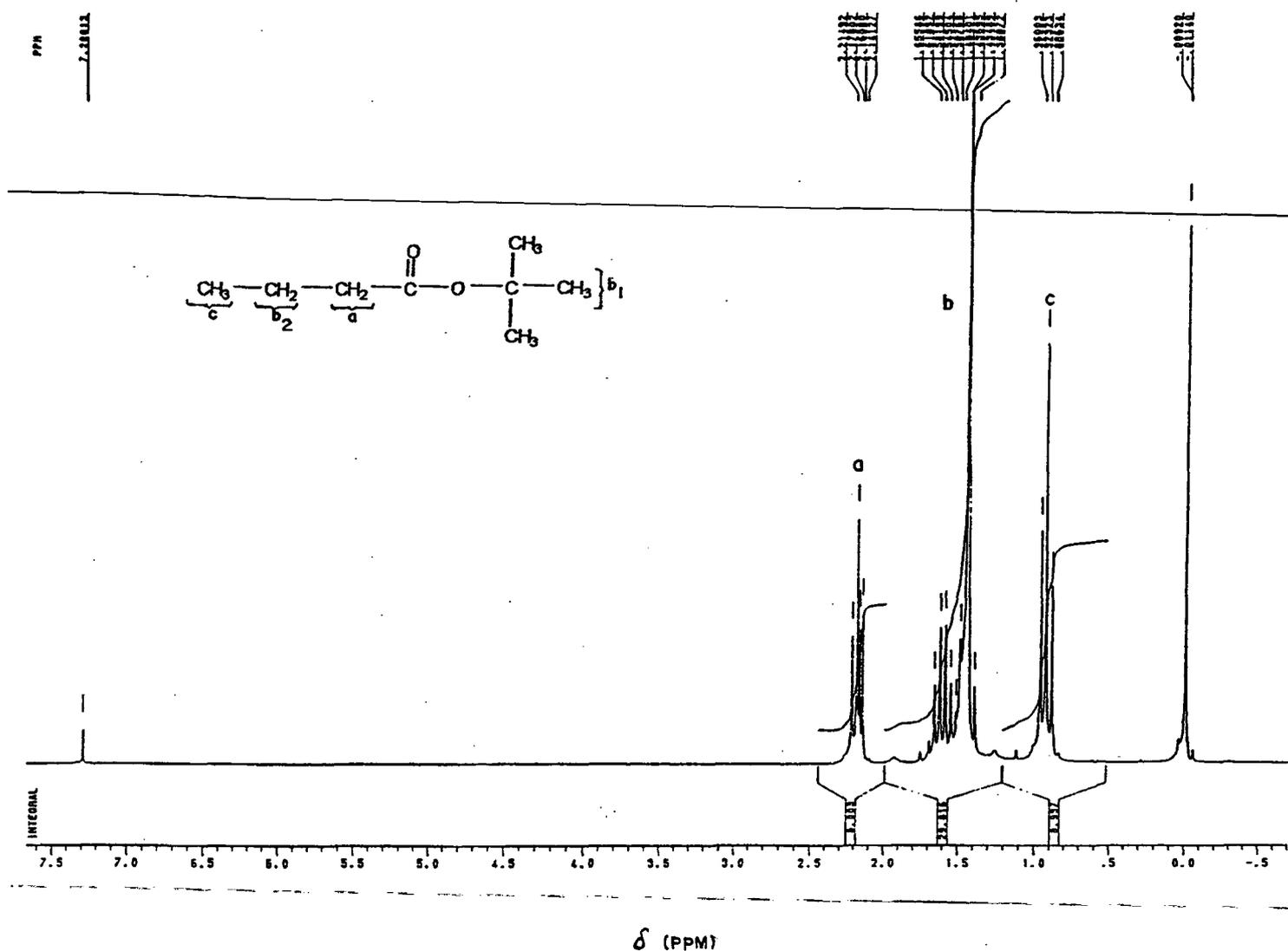


Figura 16- Espectro de RMN ^1H (200MHz) do butirato de terc-butila, em CDCl_3 .

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos para a esterificação de álcoois com α -haloácidos.

A **Equação 17** mostra os ésteres derivados do ácido cloroacético que foram obtidos por esta metodologia.

Os resultados obtidos estão mostrados na **Tabela 10**.

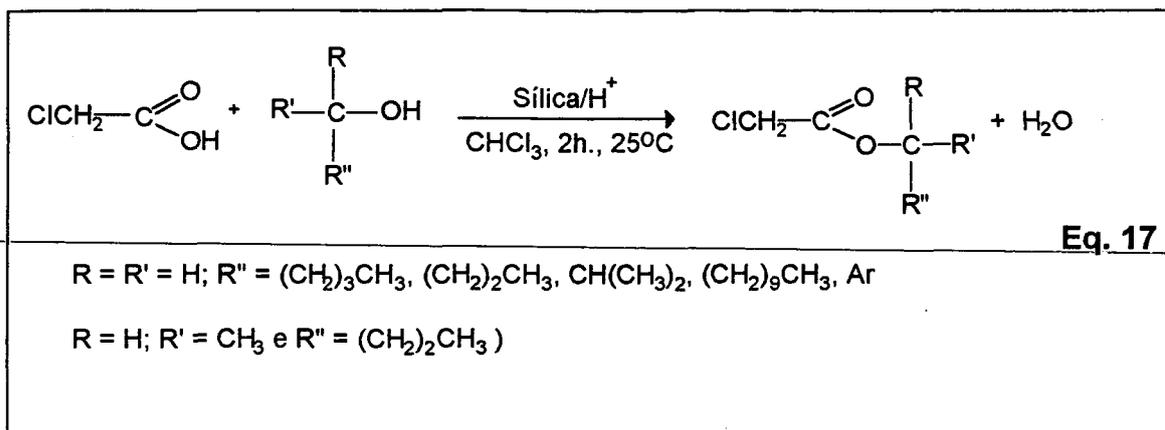


Tabela 10- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido cloroacético suportado em sílica em CHCl_3 como solvente, a 25°C .

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf*	n_D^{20}	I.V., _{c=O} (cm^{-1}) ^b	Análise elementar (CHN). teórico/encontrado
1-Pentanol	63	0,48	1,6795	1742	
			—		
2-Pentanol	92	0,49	1,4280	1732	%C:36,00/42,99 %H:4,71/6,78
			—		
1-Undecanol	83	0,49	1,6960	1754	%C:62,78/64,11 %H:10,06/10,76
			—		
Benzidrol	89	0,51	1,5411 1,5426(lit ³⁷)	1750	%C:58,55/59,35 %H:4,88/5,59

*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

A **Equação 18** mostra os ésteres derivados do ácido bromoacético suportado em sílica, que foram obtidos por esta metodologia.

Os resultados obtidos estão mostrados na **Tabela 11**.

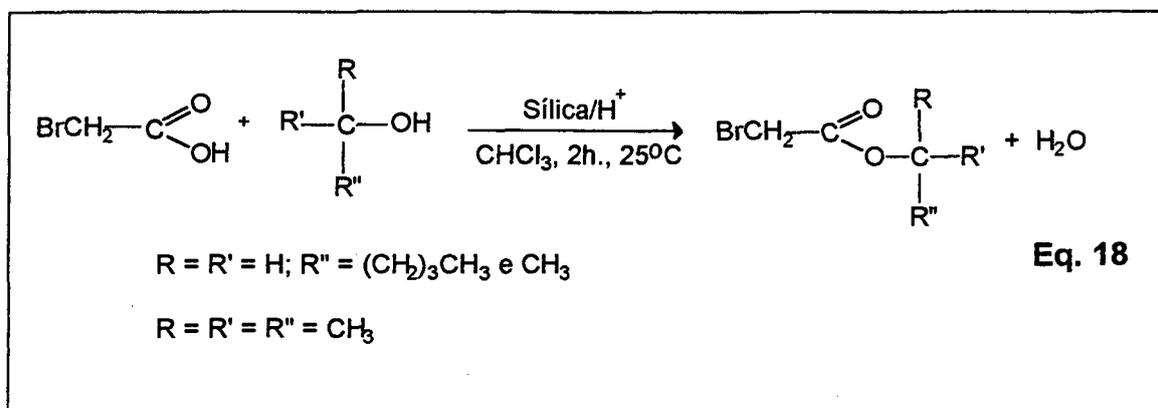


Tabela 11- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido bromoacético suportado em sílica em CHCl₃ como solvente, a 25°C.

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf*	n _D ²⁰	I.V., c=O (cm ⁻¹) ^b
Etanol	99	0,57	1,4600 1,4570(lit. ⁴³)	1740
1-Pentanol	98	0,75	—	1738
terc. Butanol	67	0,69	—	1736

*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, obteve-se o rendimento por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

A **Equação 19** mostra os ésteres derivados do ácido tricloroacético, que foram obtidos pela metodologia acima descrita.

Os resultados obtidos estão mostrados na **Tabela 12**.

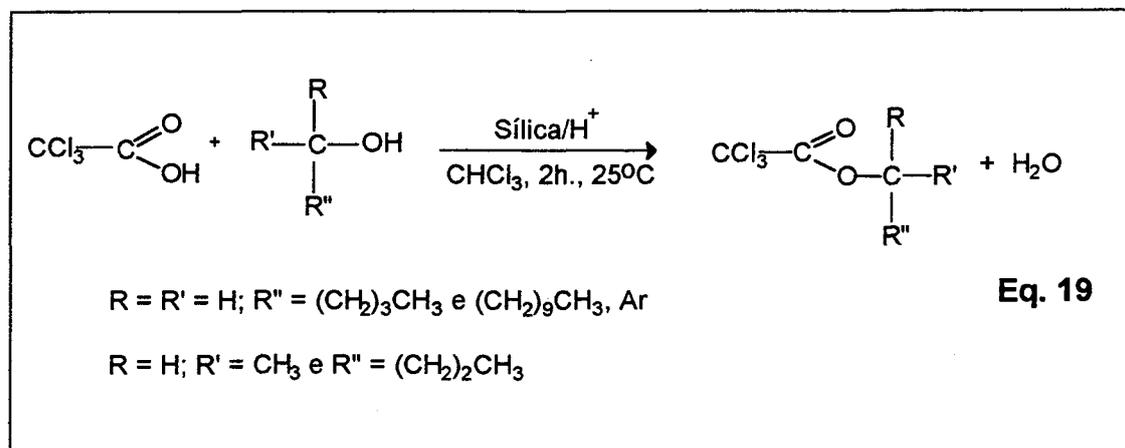


Tabela 12- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido tricloroacético suportado em sílica em CHCl_3 como solventes, a 25°C .

Álcool	Rend. (%) ^a	Rf*	n_D^{20}	I.V., $\text{C}=\text{O}$ (cm^{-1}) ^b	Análise elementar (CHN). teórico/encontrado
1-Pentanol	73	0,27	1,4500 —	1766	%C:35,99/35,82 %H:4,71/5,05
2-Pentanol	77	0,64	1,6780 —	1762	%C:35,99/32,42 %H:4,32/4,32
1-Undecanol	100	0,69	1,6790 —	1787	—
Benzidrol	89	0,57	1,5300 1,5288(lit. ⁴²)	1764	%C:42,63/49,54 %H:2,76/3,68

*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

Os resultados da Tabela 10, 11 e 12 mostram que os ésteres derivados do ácido cloroacético, ácido bromoacético e ácido tricloroacético, podem ser obtidos com bons rendimentos e em condições suaves de reação. Observou-se que os mesmos não foram afetados significativamente pela presença de grupos volumosos no ácido, ou seja cloro, bromo e tricloro. Verificou-se também, que mesmo utilizando um álcool volumoso, como é o caso do benzidrol, não houve diminuição significativa no rendimento. Estes resultados mostram a viabilidade do método para a obtenção de éteres alifáticos e aromáticos derivados de reagentes estericamente impedidos.

No espectro de IV do tricloroacetato de sec-pentila as principais bandas que caracterizam o composto são: 2964, 2876 ($\gamma\text{C-H}$) e 1762 ($\gamma\text{C=O}$) cm^{-1} .

No espectro de RMN ^1H do tricloroacetato de sec-pentila os picos são observados em: 0,94-1,01 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,34-1,37 (d, 3H, $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$);

1,56-1,77 (m, 4H, $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 4,94-5,01 (sext., 1H, $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$); ppm. O pico em 7,25-7,26 ppm é correspondente ao CHCl_3 do solvente utilizado na análise de RMN (*Figura 17*).

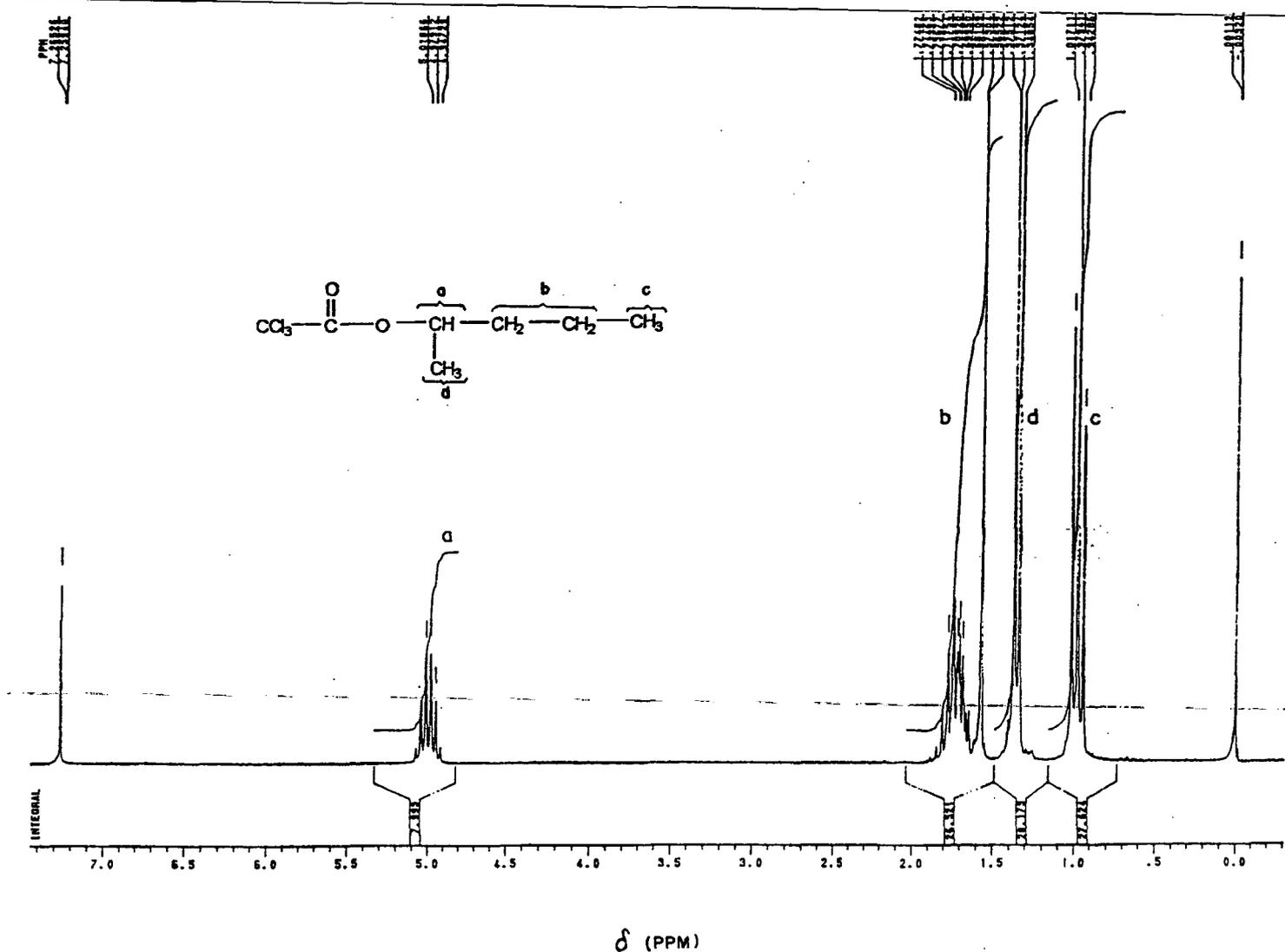


Figura 17- Espectro de RMN ^1H (200MHz) do tricloroacetato de 2-pentila, em CDCl_3 .

A **Equação 20** mostra os ésteres derivados do ácido trifluoracético, que foram obtidos por esta metodologia.

Os resultados obtidos estão mostrados na **Tabela 13**.

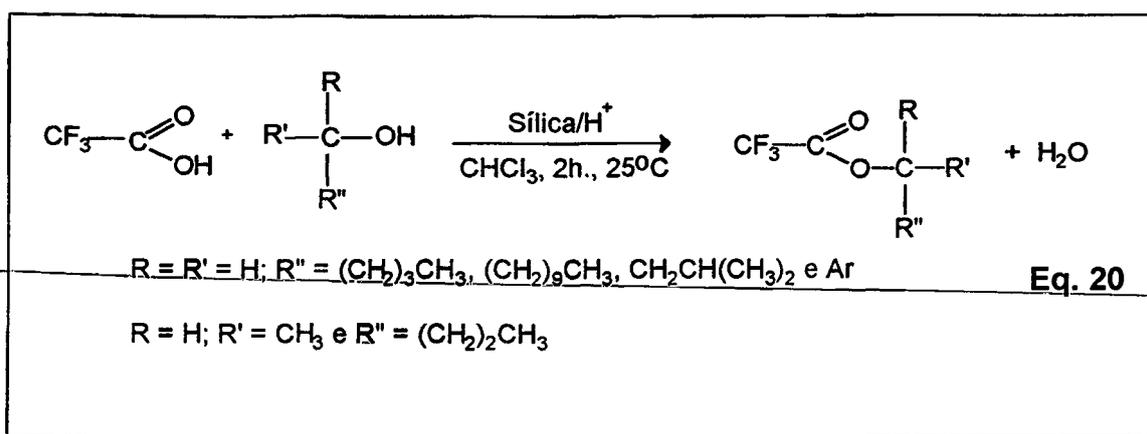


Tabela 13- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido trifluoracético suportado em sílica em CHCl_3 como o solvente, a 25°C .

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf [*]	n_D^{20}	I.V.,c=O (cm^{-1}) ^b	Análise elementar (CHN). teórico/encontrado
1-Pentanol	91	0,20	1,3495 1,3510(lit. ⁴⁴)	1785	%C:46,40/43,29 %H:6,07/5,91
2-Pentanol	100	0,53	1,3470 —	1793	%C:46,40/43,11 %H:6,07/6,00
1-Undecanol	93	0,66	1,3940 —	1787	%C:58,87/60,55 %H:8,68/9,91
iso-Pentanol	88	—	1,3520 1,3513(lit. ⁴³)	—	—
Benzidrol	91	0,58	1,4430 —	1746	%C:50,79/49,18 %H:3,70/3,42

*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

A Equação 21 mostra os ésteres derivados do ácido 2-bromohexanóico, que foram obtidos por esta metodologia.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 14.

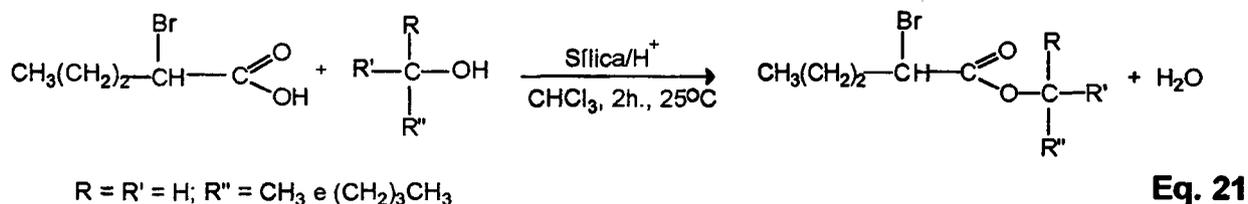


Tabela 14. Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido 2-bromohexanóico suportado em sílica em CHCl₃ como solvente, a 25°C.

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf [*]	n _D ²⁰	I.V.,c=O (cm ⁻¹) ^b
Etanol	82	0,54	1,447	1741
1-Pentanol	82	0,54	—	1740
terc-Butanol	78	0,60	—	1735

*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

Na **Figura 18** tem-se o espectro de IV para o 2-bromo hexanoato de pentila. As principais bandas que caracterizam este composto são: 2960, 2870 (ν C-H) e 1740 (ν C=O, éster), cm^{-1} .

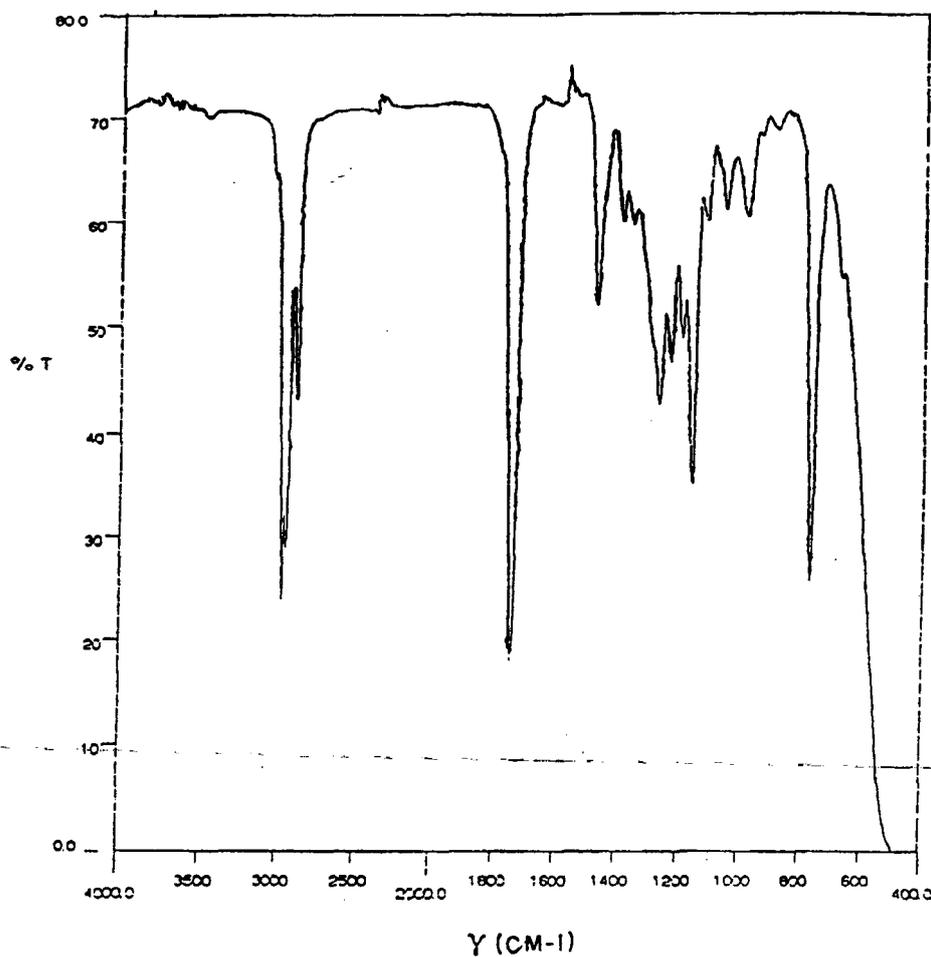


Figura 18- Espectro de Infravermelho do 2-bromo hexanoato de pentila em filme, cela de NaCl.

A **Equação 22** mostra os ésteres derivados do ácido 2-bromopentanóico, que foram obtidos por esta metodologia.

Os resultados obtidos estão mostrados na **Tabela 15**.

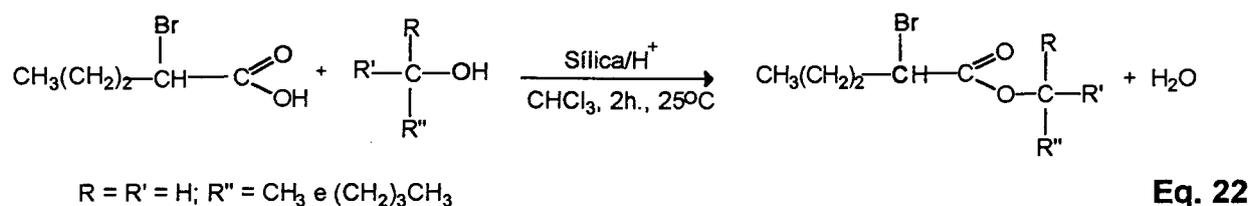


Tabela 15- Dados analíticos e espectroscópicos para os produtos obtidos na acilação de diversos álcoois com o ácido 2-bromopentanóico suportado em sílica com CHCl₃, a 25°C.

Álcool	Rend.(%) ^a	Rf*	n _D ²⁰	I.V.,c=O (cm ⁻¹) ^b
Etanol	88	0,47	1,449 1,4496 (lit. ⁴⁰)	1740
1-Pentanol	92	0,42	1,448	1738

*Eluente: hexano, acetado de etila (15:1).

(a)-Após purificação por cromatografia flash, determinado por massa do produto formado.

(b)-Os espectros de IV foram feitos em filme.

Os dados das Tabelas 10,11,12,13,14 e 15 mostram, que α-haloésteres também podem ser preparados, com bons rendimentos e em condições suaves de reação, quando se utiliza o α-haloácido suportado em sílica. Com esta metodologia, foram obtidos ésteres derivados do ácido cloroacético, bromoacético, tricloroacético, trifluoroacético, 2-bromohexanóico e 2-bromoaléico com bons rendimentos (63-100%), dependendo da estrutura do álcool, ou seja, se ele é primário, secundário ou terciário. Conforme pode-se

verificar pelos dados da **tabela 7,8,9,10 e 11** todos os ésteres preparados apresentaram a banda de estiramento do grupo carbonila (C=O), característico de ésteres halogenados.

Deve-se salientar que os α -haloácidos foram também esterificados com álcoois secundários e terciários, formando os correspondentes α -haloésteres sob estas condições de reação. Verificou-se que na presença de grupos volumosos, como no caso do ácido tricloroacético (**Tabela 12**) e o ácido trifluoroacético (**Tabela 13**), ocorre uma diminuição nos rendimentos. Para o ácido tricloroacético, devido ao seu maior volume, os rendimentos foram um pouco menores. Mas esta diminuição é pequena, como pode-se observar nos dados da **Tabela 12**, e não compromete a utilização desta metodologia para a obtenção de ésteres halogenados.

A pureza dos α -haloésteres obtidos por esta metodologia foi confirmada por cromatografia de camada delgada (ccd), e a estrutura por técnicas de espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética de próton, conforme já citado.

A **Figura 19** apresenta o espectro de RMN ^1H do tricloroacetato de pentila, que foi obtido através da reação de esterificação do 1-pentanol com ácido tricloroacético suportado em sílica. São observados os seguintes picos: 0,88-0,98 (m, 3H, $-\text{CH}_3$); 1,34-1,44 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 1,73-1,80 (m, 3H, $-\text{CH}_2-$); 4,32-4,39 (t, 2H, OCOCH_2-) ppm. Os dados de análise elementar de CHN (**Tabela 12**), também confirma a formação do produto acima mencionado.

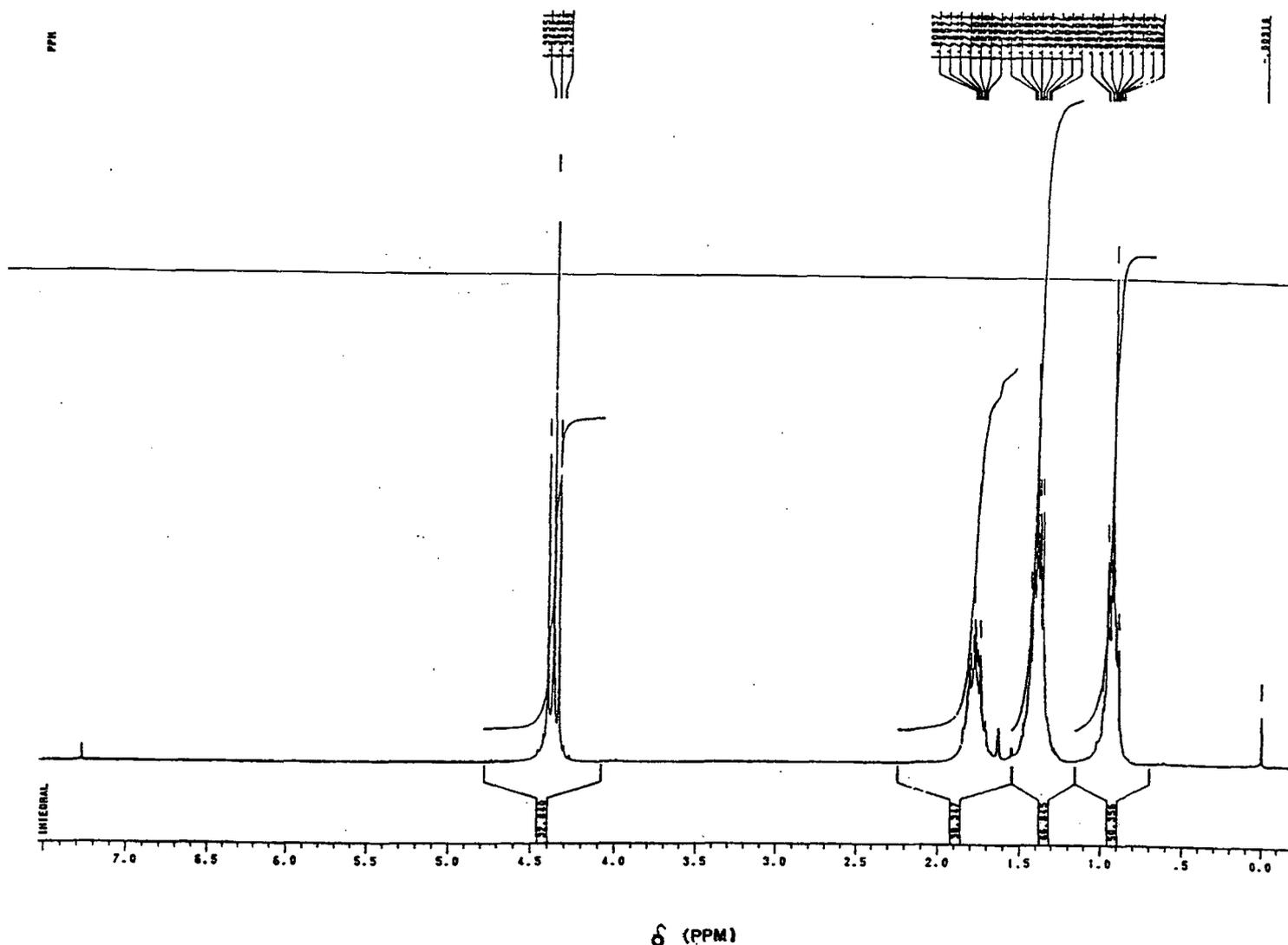


Figura 19- Espectro de RMN ^1H (200MHz) do tricloroacetato de pentila em CDCl_3 .

Estas reações de esterificação por catalises ácidas provavelmente acontecem via a protonação inicial do ácido na superfície da sílica. A função final da sílica é, nesta fase, um assunto de especulação. A acidez do catalisador pode ser acentuada em sua superfície pela estabilização de espécies intermediárias protonadas; ou ele pode simplesmente trazer simultaneamente os reagentes polares para um ambiente mais ácido, liberando irreversivelmente, para a solução de diclorometano ou clorofórmio, o produto menos polar.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o método é bastante eficiente e rápido. Verificou-se também, que os produtos podem ser facilmente

isolados do meio reacional. Portanto a adsorção em sílica de ácidos carboxílicos de cadeia curta torna-se um "sólido" muito conveniente, pois é um agente acilante brando de fácil manuseio. As reações acontecem com facilidade para outras reações de esterificação, como derivados de ácidos mais reativos.

Como um processo alternativo, o método acima demonstra-se ser útil sempre que for requerida a esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, ou que o correspondente cloreto de acila não esteja imediatamente acessível.

Os dados referentes às reações de esterificação apresentados neste trabalho foram publicados na revista Synthetic Communication.²⁰

CONCLUSÕES

As principais conclusões feitas, após a realização deste trabalho são:

- ↳ O estudo realizado para otimização das reações de oxidação, utilizando a reação de oxidação do álcool sec-feniletílico (**Equação 1**), mostrou que pode-se oxidar álcoois primários e secundários, de maneira rotineira em laboratórios de química orgânica, substituindo-se assim, métodos clássicos de oxidação que necessitem de condições enérgicas, tais como, aquecimento ou refluxo.
- ↳ Através do espectro elementar do CrO_3 presente na sílica, obtido pelo MEV, caracterizou-se a mistura oxidante, preparada pelo **Método C**, tendo-se assim, a certeza que apenas o agente oxidante (CrO_3) estava presente na superfície da sílica.
- ↳ Verificou-se através de testes controle (item, 3.3.2), que a sílica tem um papel fundamental na formação dos produtos de oxidação, com altos rendimentos.
- ↳ Constatou-se que o catalisador (CrO_3 /sílica) preparado pelo **Método C** pode ser estocado em frasco herméticamente fechado e protegido da luz por um período de aproximadamente 7 meses, sem alterar suas propriedades oxidantes, obtendo-se a acetofenona (**2**) com 100% de rendimento. Este resultado é bastante significativo considerando que em trabalhos anteriores o máximo de tempo de estocagem do oxidante em sílica foi de 2 meses.¹⁹
- ↳ Quanto ao estudo comparativo com sílicas de várias granulometrias e fontes, não observou-se uma relação direta da área superficial com os rendimentos obtidos (**Tabela 3**). Propõe-se estudos futuros para elucidar os fatores que

influenciaram na obtenção dos respectivos rendimentos da reação, como por exemplo; a provável retenção de reagentes e produtos na sílica, bem como utilizar quantidades maiores de álcool além de diferentes quantidades de CrO_3 , mantendo-se fixa a quantidade de sílica.

- ↳ O método utilizado para as reações de oxidação mostrou ser bastante eficiente para álcoois secundários, onde podem ser oxidados às correspondentes cetonas em condições suaves de reação (temperatura ambiente e agitação magnética).
- ↳ Para os álcoois primários, os resultados das reações de oxidação dependem da estrutura molecular de cada álcool em particular.
- ↳ Verificou-se que a oxidação do álcool benzílico e o 2-metil 1-butanol levou a formação dos correspondentes ácidos, e estes foram facilmente caracterizados.
- ↳ O álcool cinâmico não sofre uma reação de oxidação seletiva. Obteve-se uma mistura de ácido e aldeído juntamente com o álcool não oxidado, e também não foi evidenciado nenhuma mudança na insaturação da molécula.
- ↳ Na oxidação do 1-octanol, verificou-se após três horas de reação que além do aldeído como produto, tem-se a evidência, por ccd e $\text{RMN}^1 \text{H}$, da formação de éster, ou seja ocorreu a esterificação do 1-octanol com o ácido formado na oxidação, que é totalmente consumido.
- ↳ A esterificação de ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia curta e α -haloácidos, previamente adsorvidos em sílica, com álcoois primários, secundários e terciários, é bastante eficiente e rápida, pois é um método que utiliza um agente acilante brando de fácil manuseio, além do produto ser facilmente isolado do meio reacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARTOSEWIZ, R.L. **Extração de sílica da casca do arroz e sua utilização como suporte para cromatografia**. Blumenau, 1994. Monografia submetida ao departamento de química da FURB para obtenção de grau de bacharel em química - Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau.
2. DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**. V. 2, 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. p. 423-536.
3. OHLWEILER, O.A. **Química Inorgânica**. V. 1, Brasília: Edgard Blücher, 1973. p. 264-286.
4. MISTRY, A.G.; SMITH, K.; BYE, M.R. A Superior Synthetic Method for the Bromination of Indoles and Benzimidazoles. **Tet. Letters**, v. 27, n. 9, p. 1051-1054, 1986.
5. CLARK, J. H.; DUKE, C. V. A.; MILLER, J. M.; BROWN, S. J. Evidence for the Existence of Cu^+ and $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ in Supported Copper Cyanide Reagents. **J. Chem. Soc., Chem. Commun**, p. 877-878, 1986.
6. BOOTHE, R.; DIAL, C.; CONAWAY, R.; PAGNI, R. M.; KABALKA, G. W.; The Iodination of Aromatic Substrates on Alumina. **Tet. Letters**, v. 27, n. 20, p. 2207-2210, 1986.
7. CORNÉLIS, A.; DELAUDE, L.; GERSTMANS, A.; LASZLO P. A Procedure for Quantitative Regioselective Nitration of Aromatic Hydrocarbons in the Laboratory. **Tet. Letters**, v. 29, n.44, p. 5657-5660, 1988.

8. PATNEY, H. R. A Rapid Mild and Efficient Method of Thioacetalization Using Anhydrous Iron(III) Chloride Dispersed on Silica Gel. **Tet. Letters**, v. 32, n. 20, p. 2259-2260, 1991
9. KAMITORI, Y.; HOJO, M.; MASUDA, R.; KIMURA, T.; YOSHIDA, T. Selective Protection of Carbonyl Compounds. Silica Gel Treated with Thionyl Chloride as an Effective Catalyst for Thioacetalization. **J. Org. Chem.**, v. 51, n. 9, p. 1427-1431, 1986.
10. VESELOVSKY, V. V.; GYBIN, A. S.; LOZANOVA A.V.; MOISEENKOV, A. M.; SMIT, W. A.; CAPLE, R. Dramatic Acceleration of the Diels-Alder Reaction by Adsorption on Chromatography Adsorbents. **Tet. Letters**, v. 29, n. 2, p. 175-178, 1988
11. DAUMAS, M.; VO-QUANG, Y.; VO-QUANG, L.; LE GOFFIC F. A New and Efficient Heterogeneous System for the Oxidative Cleavage of 1,2-Diols and the Oxidation of Hydroquinones. **Synthesis**, p. 64-65, Jan. 1989.
12. FERREIRA, J. T. B.; CRUZ, W. O.; VIEIRA, P. C.; YONASHIRO, M. Carbon-Carbon Double Bond Cleavage Using Solid-Supported Potassium Permanganate on Silica Gel. **J. Org. Chem.**, v. 52, p. 3698-3699, 1987.
13. DELAUDE, L.; LASZLO, P.; LEHANCE, P. Oxidation of Organic Substrates with Potassium Ferrate (VI) in the Presence of the K10 Montmorillonite. **Tet. Letters**, v. 36, n. 46, p. 8505-8508, 1995.
14. ADAMCZYK, M.; FISHPAUGH, J.R. A Solid Supported Synthesis of Thiol Esters. **Tet. Letters**, v. 37, n. 25, p. 4305-4308, 1996.

15. FERREIRA, J. T. B.; SABINO, A. A. Oxidative Studies of Vicinal Diols, α -Hydroxyketones and α -Diketones Using Solid-Supported Potassium Permanganate on Silica Gel. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 5, n. 2, p. 67-68, 1994.

16. ~~SANTANIELLO, E.; PONTI, F.; MANZOCCHI, A. Chromic Acid Adsorbed on Silica Gel: an Oxidant for Primary and Secondary Hydroxy Compounds. **Synthesis**, p. 534-535, 1978.~~
17. HIRANO, M.; KOBAYASHI, T.; MORIMOTO, T. A Facile Preparation of an Alumina-Supported Chromium Reagent and its Application to the Chemoselective Oxidation of Various Alcohols. **Synthetic Commun.**, v. 24, n. 13, p. 1823-1831, 1994.
18. CHÁVEZ, F.; SUÁREZ, S.; DÍAZ, M. A. Sulfuric Acid Adsorbed on Silica Gel. A Multipurpose Acid Catalyst. **Synthetic Commun.**, v. 24, n. 16, p. 2325-2339, 1994.
19. KHADILKAR, B.; CHITNAVIS, A.; KHARE, A. An Easy Preparation of a Silica Gel Supported Chromium Trioxide Oxidant and its Use in the Selective Oxidation of Alcohols. **Synthetic Commun.**, v. 26, n. 2, p. 205-210, 1996.
20. NASCIMENTO, M. G.; ZANOTTO, S. P.; SCREMIN, M.; REZENDE, M. C. Carboxylic Acids Supported on Silica: A Smooth Acylating Agent for Alcohols. **Synthetic Commun.**, v. 26, n. 14, p. 2715-2721, 1996.
21. COLLINS, C. H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 5. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1993. cap. VIII, p. 141-181.
22. VOGEL, A. E. **A text - Book of Practical Organic Chemistry**. 3. ed. Longma. p. 715-716.

23. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (18^a: 1995: Caxambu - MG). **Excepcional Orto-Seletividade na Nitração de Fenol**. QO-035.
24. CORNÉLIS, A.; LASZLO, P. **Synthesis**, p. 909-918, 1985.
25. SANTANIELLO, E. Reductions, Oxidations, and Anionic Activations: Catalytic Reductions and Oxidations. In: LASZLO, P. **Preparative Chemistry Using Supported Reagents**. London: Academic Press LTD, 1987. cap. 18, p. 99,345-346.
26. FRAILE, J. M.; GARCÍA, J. I.; MAYORAL, J. A.; ROYO, A. J. Chiral Lewis Acids Supported on silica Gel and Alumina, and their Use as Catalysts in Diels-Alder Reactions of Methacrolein and Bromoacrolein. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 7, n.8, p. 2263-2276, 1996.
27. FRAILE, J. M.; GARCÍA, J. I.; MAYORAL, J. A.; ROYO, A. J.; SALVADOR, R. V.; ALTAVA B.; LUIS, S. V.; BURGUETE, M. I. Supported Chiral Amino Alcohols and Diols Functionalized with Aluminium and Titanium as Catalysts of Diels-Alder Reaction. **Tetrahedron**, v. 52, n. 29, p. 9853-9862, 1996
28. CATIVIELA, C.; GARCIA, J. I.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; ROYO, A. J. Reacciones de Diels-Alder Asimetricas Catalizadas por Derivados de Mentoxialuminio Soportados Sobre Alumina y Gel de Silice. **Anales de Quimica**, v. 90, p. 467-472, 1994.
29. ARONOVITCH, C.; MAZUR, Y. Reactions in Dry Media: Oxidative Cleavage of Olefins Adsorbed on Inorganic Supports with Oxygen. **J. Org. Chem.**, v. 50, n. 1, p. 149-150, 1985.

30. VII BRAZILIAN MEETING ON ORGANIC SYNTHESIS (VII.: 1996: Rio de Janeiro - RJ). **Synthesis of Thiol Esters From Thioacetylenes**. PS-146.
31. OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2. ed. New York: 1969. p. 46-111.
32. GUSHIKEM, Y.; PEIXOTO, C. R. M.; KUBOTA, L. T. Exchange Property of Titanium (IV) and Zirconium (IV) Oxides Grafted on Silica Gel Surface. Sorption of Chromium (VI) from an Acid Solution. p. 607-612.
33. KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Adsorption of Chromium(VI) by Titanium(IV) Oxide Coated on a Silica Gel Surface. **Analyst**, v. 116, p. 281-283, 1991.
34. DENOFRE, S.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S. C.; KAWANO, Y. Stability and Surface Acidity of Niobium(V) Oxide Grafted on a Silica Gel Surface. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 89, p. 1057-1062, 1993.
35. HUDLICKÝ, M. **Oxidations in Organic Chemistry**. Washington, DC: American Chemical Society, 1990. Cap. 1, p. 21-25.
36. LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 76. ed. Boston, USA: CRC Press, 1995-1996.
37. LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 71. ed. Boston, USA: CRC Press, 1990-1991.
38. **Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie**. v. 6, n. II, p. 446, 1944.
39. TALVITIE, Y. **Ann. acad. sci. Fennicae**. v. 26A, p. 1, 1927 (**Chem. Abst.** 1927, 21, 2658⁸).

40. **Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.** v. 2, p. 198, 1920.
41. **Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.** v. 2, p. 209, 1920.
42. **Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.** v. 6, p. 436, 1923.
43. STAAB, H. A.; WALTHER, G. **Ber.** v. 95, p. 2070, 1962.
44. RADELL, J.; CONNOLLY, W. **J. Chem. Eng. Data.** v. 6, p. 282, 1961.
45. OLIVERIO, V. Y.; SAWICKI, E. **J. Org. Chem.** v. 20, p. 363, 1955.
46. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 5. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. cap. 3 e 4, p. 100 -110, 162-171.
47. SADTLER RESEARCH LABORATORIES, DIVISION OF BIO-RAD LABORATORIES, Inc. **The Sadtler Standard Spectra.** Philadelphia.
48. POUCHERT, C. J. **The Aldrich Library of NMR Spectra.** 2. ed., 1983. v. 1 e 2, p. M 280-2
49. ALDRICH. **Catalog Handbook of Fine Chemicals.** 1992-1993. p. 124.
50. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica.** 11. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 1994. p. 617.